

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08F 36/06, 4/642, 8/00		A1	(11) 国際公開番号 WO99/40133
			(43) 国際公開日 1999年8月12日(12.08.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00485		(22) 国際出願日 1999年2月4日(04.02.99)	
(30) 優先権データ 特願平10/38140 1998年2月4日(04.02.98) 特願平10/38141 1998年2月4日(04.02.98) 特願平10/280517 1998年9月15日(15.09.98) 特願平10/280518 1998年9月15日(15.09.98) 特願平10/280519 1998年9月15日(15.09.98) 特願平10/280520 1998年9月15日(15.09.98)		JP JP JP JP JP JP	宮沢 哲(MIYAZAWA, Akira)[JP/JP] 〒305-0035 茨城県つくば市松代四丁目403-103号 Ibaraki, (JP) 土原健治(TSUCHIHARA, Kenji)[JP/JP] 〒305-0031 茨城県つくば市吾妻二丁目806-703号 Ibaraki, (JP) 村田昌英(MURATA, Masahide)[JP/JP] 〒112-0005 東京都文京区水道二丁目3番15-504号 Tokyo, (JP) 尾崎裕之(OZAKI, Hiroyuki)[JP/JP] 〒305-0053 茨城県つくば市小野川四丁目6-202号 Ibaraki, (JP) 川辺正直(KAWABE, Masanao)[JP/JP] 〒305-0032 茨城県つくば市竹園二丁目6番2-203号 Ibaraki, (JP) 橋井祥文(FUKUI, Yoshifumi)[JP/JP] 〒305-0051 茨城県つくば市二の宮四丁目6番3-507号 Ibaraki, (JP) ジン ジジュ(JIN, Jizhu)[CN/JP] 〒921-8031 石川県金沢市野町3-14-14 ひろみハイソ201 Ishikawa, (JP) 萩原英昭(HAGIHARA, Hideaki)[JP/JP] 〒305-0005 茨城県つくば市天久保2-6-14 桜井ハイソ203 Ibaraki, (JP) 加瀬俊男(KASE, Toshio)[JP/JP] 〒305-0035 茨城県つくば市松代五丁目2-2号 Ibaraki, (JP)
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 工業技術院長が代表する日本国 (JAPAN as represented by DIRECTOR GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY)[JP/JP] 〒100-0013 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo, (JP) 財団法人 化学技術戦略推進機構 (JAPAN CHEMICAL INNOVATION INSTITUTE)[JP/JP] 〒111-0052 東京都台東区柳橋2丁目22番13号 Tokyo, (JP)		(74) 代理人 井理士 内田幸男(UCHIDA, Yukio) 〒105-0014 東京都港区芝二丁目5番10号サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo, (JP)	
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 曾我和雄(SOGA, Kazuo)[JP/JP] 〒923-1226 石川県能美郡辰口町緑が丘九丁目6番11号 Ishikawa, (JP) 浅井道彦(ASAI, Michihiko)[JP/JP] 〒305-0044 茨城県つくば市並木三丁目711 Ibaraki, (JP) 鈴木靖三(SUZUKI, Yasuzo)[JP/JP] 〒305-0031 茨城県つくば市吾妻二丁目805-808号 Ibaraki, (JP)		(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title: BUTADIENE POLYMERS AND PROCESS FOR PRODUCING CONJUGATED DIENE POLYMERS			
(54) 発明の名称 ブタジエン重合体、および共役ジエン重合体の製造方法			
(57) Abstract A butadiene polymer (i) having a cis bond unit content of at least 50% based on all butadiene units and a number-average molecular weight (M_n) of 1,000 to 10,000,000 and having living chains containing a transition metal in Group IV of the Periodic Table at the end in an amount of at least 80% based on all molecular chains; a polymer (ii) obtained by modifying terminals of the polymer (i); and a polymer (iii) obtained from the polymer (i) through coupling. These polymers (i), (ii), and (iii) are obtained by polymerizing a conjugated diene monomer alone or with a copolymerizable monomer at a specific temperature in the presence of a catalyst comprising a compound (A) of a transition metal in Group IV of the Periodic Table having a cyclopentadiene ring structure and a promotor (B) selected from organic aluminumoxy compounds (a), etc. and by optionally contacting the resultant polymer with a terminal modifier or a coupling agent.			

(57)要約

全ブタジエン単位中シス結合単位が50%以上であり、数平均分子量(M_n)が1,000~10,000,000であり、分子末端に周期律表第IV族遷移金属を有するリビング鎖を全分子鎖中に80%以上含有するブタジエン重合体(i)、およびその末端変性重合体(ii)およびカップリング重合体(iii)。シクロペンタジエン環構造を有する周期律表第IV族遷移金属化合物(A)と、有機アルミニウムオキシ化合物(a)などから選択される助触媒(B)とからなる触媒の存在下に、共役ジエン単量体を単独で、または、共重合可能な単量体とともに、特定の温度で重合し、さらに、所望により末端変性剤またはカップリング剤を接触させることにより上記の重合体(i)、(ii)、(iii)が得られる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサオ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CC	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		

明 細 書

ブタジエン重合体、および共役ジエン重合体の製造方法

技術分野

本発明は、シス結合が多くリビング鎖含量の高いブタジエン重合体、および特定のメタロセン触媒を用いた共役ジエン重合体の製造方法に関する。

背景技術

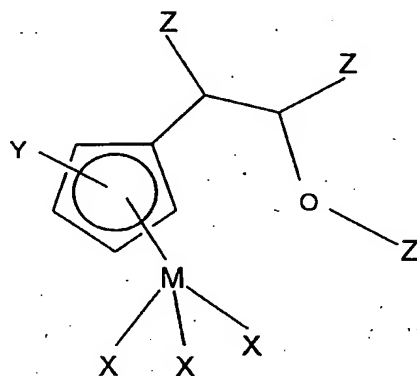
メタロセン触媒は一般に高活性であることから、重合体の生産効率がよく、また、重合体の立体規則性の制御に優るなどの特徴もあり、ゴムの製造においてもその使用が検討されている。

Makromol. Chem. Rapid. Commun.、1990年、11巻、519頁、J. Organomet. Chem.、1993年、第451巻、67頁、Macromol. Symp.、1995年、第89巻、383頁、Macromol. Rapid Commun.、1996年、第17巻、781頁には、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド／メチルアルミノキサンを触媒に用いたブタジエンの重合が報告されている。この重合は高活性で進行して、シス結合した単位が80％程度の重合体が生成するが、ゲル状の重合体が生成しており、重合体の分子量、分子量分布、分岐構造の規制および重合のリビング性については記載されていない。また、活性分子末端への官能基の導入（以下、「末端変性」という）、および活性分子末端と反応性試薬（以下、「カップリング剤」という）との反応による高分子量成分の生成（以下、「カップリング」という）については記載されていない。上記Makromol. Chem. Rapid. Commun.、1990年、第11巻、519頁には、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライドとメチルアルミノキサンを予め接触させる方法でブタジエンの重合が実施されているが、その条件と効果については記載されていない。

特開平 8-113610 号公報には、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド／メチルアルミノキサン／トリエチルアルミニウムからなる触媒が開示されており、この触媒の使用によって Mw/Mn が 1.93 のブタジエン重合体を得られているが、分岐構造の規制、重合のリビング性、末端変性およびカップリングについては記載されていない。

特開平 9-77818 号公報には、高活性であって、重合体の立体規則性の制御に優れた下記一般式 1 で示される周期律表第 I V 族遷移金属化合物とアルミノキサンなどとの組み合わせからなる共役ジエン重合用触媒が提案されている。この触媒によるブタジエンの重合において、シス結合した単位が 96% の重合体を得られたことが開示されている。しかし、その重合体の分子量、分子量分布、分岐構造の規制、重合のリビング性、末端変性およびカップリングについては記載されていない。

一般式 1 :



(式中、Mは周期律表第 I V 族遷移金属、Xは水素原子、ハロゲン、炭素数 1～12 の炭化水素基、または炭素数 1～12 の炭化水素オキシ基、Yは炭素数 1～20 の炭化水素基であってそれ自体シクロペンタジエン環構造と結合して環を形成していてもよく、Zは水素原子または炭素数 1～12 の炭化水素基である。なお、一般式 1 中の五角形中に円を描いた構造は、シクロペンタジエン環構造を表す〔以下、一般式 3 においても同じ〕。)

また、下記式 2 で示される周期律表第 I V 族遷移金属化合物からなるメタロセン触媒が、Macromol. Chem., Macromol. Symp., 1997 年、第 118 巻、55～60 頁に記載され知られている。しかしながら、

これを共役ジエン単量体の重合に用いた例は知られていなかった。



(式中、Meはメチル基を表し、Cpはシクロペンタジエン環構造を表す〔以下においても同じ〕。)

近時、上記式2で示される周期律表第IV族遷移金属化合物からなるメタロセン触媒のブタジエン重合への適用が公表された(産業科学技術研究開発第1回独創的高機能材料創製技術シンポジウム予稿集、1997年12月10日、77頁)。この重合は高活性で進み、得られるポリブタジエンの1,4-シス結合含量は高く、また、分子量分布は従来のハイスブタジエン重合体に比べ幾分狭い。しかし、重合体の分岐構造の規制、重合のリビング性、末端変性およびカップリングについては知られていない。

Co系、Ni系、Ti系およびNd系の典型的な配位重合触媒を用いて重合した、分子量が高く、シス結合した単位が90%以上の高シス結合含量ブタジエン重合体が知られている。しかし、それらの触媒系で得たブタジエン重合体の分子量分布は広い。加えて、このブタジエン重合体は多くの分岐構造を有しており、最も分岐構造の少ないNd系重合体でもその根平均二乗半径(RMSR, nm)と絶対分子量(MW, g/mol)の関係は

$$\log(\text{RMSR}) = 0.638 \times \log(\text{MW}) - 2.01$$

が成立する程度の分岐構造を有するのみである。また、重合のリビング性、末端変性およびカップリングについては、Co系、Ni系、Ti系触媒においては知られていない。Nd系触媒重合においては比較的反リビング性のある重合反応が進行するとされているが、リビング鎖含量は不明であり、WO 95/04090号公報の記載から、リビング鎖含量の最大値は75%であると推定される。しかし、その重合体は上記のとおり多くの分岐構造を有しているのみならず、分子量分布は、最小で3.1であり広い。

Nd触媒を用いて重合した後、カップリング反応を行うことによる共役ジエン重合体の製造方法も知られている(特開昭63-178102号公報、特開昭63-297403号公報、特開昭63-305101号公報など)。しかし、この場合、カップリング反応前の重合体の分子量分布は、開示されているGPC溶

出曲線から概ね3以上であると推定される。また、分岐構造が多いものであり、どの程度カップリングしているかも不明である。

一方、有機リチウム触媒を用いれば、ブタジエンのリビング重合が進行し、高分子量で、分子量分布が狭く、分岐構造を実質的にもたない末端変性およびカップリング型ブタジエン重合体を得られるが、そのシス結合した単位は40%以下にとどまる。

上記のように、従来技術では、共役ジエン単量体を立体特異的に高活性でリビング重合させること、および、高分子量で分子量分布が狭く分岐構造を実質的にもたず、しかも、シス結合含量の高い重合体を得ることはできなかった。また、ブタジエンを立体特異的（ハイシス規制）に高活性でリビング重合させて、末端に官能基を導入すること、および、カップリング反応を行うことはできなかった。

発明の開示

上記のような従来技術に鑑み、本発明の目的は、リビング鎖含量が高く、1, 4-シス含量が高い実質的に分岐構造をもたないブタジエン重合体を提供することにある。

本発明の他の目的は、重合時の温度を制御することによりリビング性の高い重合体を得る共役ジエン重合体の製造方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、1, 4-シス含量が高く、分子量分布が狭く、末端変性率の高いブタジエン重合体、および、特定のメタロセン触媒を用いて重合した後反応性試薬と接触させることにより末端変性重合体を効率的に得ることができる共役ジエン重合体の製造方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、1, 4-シス結合含量が高く、分子量分布が小さいカップリングブタジエン系重合体、および、特定のメタロセン触媒を用いて共役ジエン単量体を重合した後、カップリング剤と接触させることによりカップリング重合体を効率的に得ることができる共役ジエン重合体の製造方法を提供することにある。

かくして、本発明によれば、ブタジエン単独重合体、または、ブタジエンおよ

びそれと共重合可能な単量体との共重合体であって、ブタジエンに由来する全単位中シス結合したブタジエン単位が50%以上であり、数平均分子量(M_n)が1,000~10,000,000であり、分子末端に周期律表第IV族遷移金属を有するリビング鎖を全分子鎖中に80%以上含有することを特徴とするブタジエン重合体が提供される。

また、本発明によれば、置換または非置換のシクロペンタジエン環構造を有する周期律表第IV族遷移金属化合物(A)と、有機アルミニウムオキシ化合物(a)、該遷移金属化合物(A)と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物(b)、該遷移金属化合物(A)と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるルイス酸化合物(c)、および周期律表第I~III族主元素金属の有機金属化合物(d)から選択される少なくとも一種の助触媒(B)とからなる触媒の存在下に、共役ジエン単量体、または、共役ジエン単量体およびそれと共重合可能な単量体を20℃以下の温度で重合することを特徴とする共役ジエン重合体の製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、ブタジエン単独重合体、または、ブタジエンおよびそれと共重合可能な単量体との共重合体であって、ブタジエンに由来する全単位中シス結合したブタジエン由来の単位が50%以上であり、数平均分子量(M_n)が1,000~10,000,000であり、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が3.0未満であり、分子末端に官能基を有する分子鎖が全分子鎖中10%以上であることを特徴とする末端変性ブタジエン重合体が提供される。

また、本発明によれば、シクロペンタジエン環構造を有する周期律表第IV族遷移金属化合物(A)と、有機アルミニウムオキシ化合物(a)、該遷移金属化合物(A)と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物(b)、該遷移金属化合物(A)と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるルイス酸化合物(c)、および周期律表第I~III族主元素金属の有機金属化合物(d)から選択される少なくとも一種の助触媒(B)とを、下記式αおよび下記式βを満たす条件で接触させてなる触媒の存在下に、共役ジエン単量体、または、共役ジエン単量体およびそれと共重合可能な単量体を重合させた後、周

期律表第ⅠⅤ族遷移金属を分子末端に有するリビング重合体と反応可能な試薬を該重合体に接触させることを特徴とする末端変性共役ジエン系重合体の製造方法が提供される。

$$\text{式}\alpha: \quad -100 < T < 80$$

$$\text{式}\beta: \quad 0.017 < t < 6000 \exp(-0.0921T)$$

ここで、 t は接触時間(分)、 T は接触温度(℃)である。

さらに、本発明によれば、(Ⅰ)ブタジエン単独重合体、または、ブタジエンおよびそれと共重合可能な単量体との共重合体であって、ブタジエンに由来する全単位中シス結合したブタジエン由来の単位が50%以上であり、数平均分子量(M_n)が1,000~10,000,000である重合体0~90重量部、および、(Ⅱ)少なくとも二分子の上記重合体(Ⅰ)がカップリング剤を介して結合した重合体100~10重量部からなることを特徴とするカップリングブタジエン重合体が提供される。

また、本発明によれば、(A)シクロペンタジエン環構造を有する周期律表第ⅠⅤ族遷移金属化合物、ならびに、(B) (a)有機アルミニウムオキシ化合物、(b)該遷移金属化合物(A)と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物、(c)該遷移金属化合物(A)と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるルイス酸化合物、および(d)周期律表第Ⅰ~Ⅲ族主元素金属の有機金属化合物から選択される少なくとも一種の助触媒とを、下記式 α および下記式 β を満たす条件で接触させてなる触媒の存在下に、共役ジエン単量体、または、共役ジエン単量体およびそれと共重合可能な単量体を重合させた後、周期律表第ⅠⅤ族遷移金属を分子末端に有するリビング重合体と反応可能なカップリング剤を該重合体に接触させることを特徴とするカップリング共役ジエン重合体の製造方法が提供される。

$$\text{式}\alpha: \quad -100 < T < 80$$

$$\text{式}\beta: \quad 0.017 < t < 6000 \exp(-0.0921T)$$

ここで、 t は接触時間(分)、 T は接触温度(℃)である。

発明を実施するための最良の形態

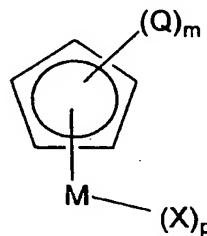
(重合触媒)

本発明で用いる共役ジエン重合用触媒は、置換または非置換のシクロペンタジエン環構造を有する周期律表第ⅠⅤ族遷移金属化合物(A)、ならびに有機アルミニウムオキシ化合物(a)、該遷移金属化合物(A)と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物(b)、該遷移金属化合物(A)と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるルイス酸化合物(c)、および周期律表第Ⅰ～Ⅲ族主元素金属の有機金属化合物(d)から選択される少なくとも一種の助触媒(B)から得られる触媒である。

遷移金属化合物(A)

遷移金属化合物(A)は、置換または非置換のシクロペンタジエン環構造を有する周期律表第ⅠⅤ族遷移金属化合物であって、好ましくは、ただ一個の置換または非置換のシクロペンタジエン環構造を配位子として有するものであり、ハーフメタロセン化合物または幾何拘束触媒と呼ばれ、本発明で用いる触媒の主要構成成分である。なお、ここでいう置換シクロペンタジエン環構造の中には、シクロペンタジエン環構造と他の環構造とが一体となったインデン環構造、フルオレン環構造などが含まれる。具体的には、下記一般式3で示されるものである。

一般式3：



(式中、Mは周期律表第ⅠⅤ族遷移金属、Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の炭化水素基、炭素数1～12の炭化水素オキシ基、または炭素数1～12の炭化水素基で置換されてもよいアミノ基であり、互いに異なるものであってもよく、Xと置換または非置換のシクロペンタジエン環構造の一部とが架橋基を介し、または介さずに結合することにより多環構造を形成していてもよく、pは2または3であり、Qは有機基であり、Qが二つ以上ある場合は互いに異なるものであってもよく、Qと置換または非置換のシクロペンタジエン環構造の一部

とが架橋基を介し、または介さずに結合することにより多環構造を形成していてもよく、 m は0～5の整数である。)

一般式3中の M である周期律表第IV族遷移金属として好ましいものは、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどであり、より好ましいものは、チタンである。

一般式3中の X となりうる「ハロゲン原子」としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、好ましくは塩素原子である。

一般式3中の X となりうる「炭素数1～12の炭化水素基」としては、メチル基、ネオペンチル基などのアルキル基；ベンジル基などの炭素数7～12のアラルキル基；などが挙げられる。

一般式3中の X となりうる「炭素数1～12の炭化水素オキシ基」としてはメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などの炭素数1～12のアルコキシ基；ベンジルオキシ基などの炭素数7～12のアラルキルオキシ基；などが挙げられる。

また、一般式3中の X となりうる「炭素数1～12の炭化水素基で置換されていてもよいアミノ基」としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジ-*t*-ブチルアミノ基などの炭素数1～12のアルキル基を有するジアルキルアミノ基などが挙げられる。

X と置換または非置換のシクロペンタジエン環構造の一部とが架橋基を介し、または介さずに結合することにより多環構造を形成していてもよい。

架橋基としては、ジメチルメチレン基、ジフェニルメチレン基などの炭素数1～4の炭化水素基；メチルシリレン基、ジメチルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジフェニルシリレン基、ジベンジルシリレン基、テトラメチルジシリレン基などの炭素数1～24の炭化水素基を含むシリレン基などが挙げられ、これらの中でも最も好ましいものは、ジメチルシリレン基である。

X とシクロペンタジエン環構造の一部とが架橋基を介し、または介さずに結合することにより多環構造を形成した置換シクロペンタジエニル基としては、インデニル基、フルオレニル基などが例示される。

p は、遷移金属化合物(A)一分子中の X の個数であり、2または3、好まし

くは3である。

有機基Qの具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基などの炭素数1～20のアルキル基；フェニル基などの炭素数6～20のアリール基；ベンジル基、トリフェニルメチル基などの炭素数7～30のアラルキル基；トリメチルシリル基などの珪素原子を含有する炭化水素基；トリメチルスタニル基などのスズ原子を含有する炭化水素基；トリメチルゲルミル基などのゲルマニウム原子を含有する炭化水素基；エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、スルフォニル基、エステル基、チオエステル基、三級アミノ基、二級アミノ基、一級アミノ基、アミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基などのヘテロ原子を有するルイス塩基性原子団を有する基；などが挙げられる。

シクロペンタジエン環構造に結合した有機基Qは、このシクロペンタジエン環構造とともに、例えばインデニル基、フルオレニル基のような多環状基を形成していてもよい。

有機基Qとしては、重合活性を高める観点、および重合体のシス含量をより高める観点から、トリメチルシリル基、*t*-ブチル基、トリフェニルメチル基などの嵩高い炭素数3～30の炭化水素基；ヘテロ原子を有するルイス塩基性原子団を有する有機基が好ましい。

mは、遷移金属化合物(A)一分子中の有機基Qの個数を表し、0～5の整数である。共役ジエン重合体の中のシス結合含量を高める観点から、mは1以上であることが好ましい。mが2以上の場合、有機基Qは同一でも異なるものであってもよい。

遷移金属化合物(A)の具体例としては、以下の周期律表第IV族遷移金属化合物がチタン、 $p=3$ 、かつXが塩素原子であるものの場合、以下の(1)～(12)のものが挙げられる。

(1) $m=0$ で非置換のシクロペンタジエニル基を有するものであるシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド

(2) $m=1$ で単環構造の置換シクロペンタジエニル基を有するモノ置換シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、例えば、メチルシクロペンタジエニ

ルチタニウムトリクロライド、トリメチルシリルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、*t*-ブチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、トリフェニルメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、アダマンチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、(2-メトキシエチル)シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド ($\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{CpTiCl}_3$)、[2-(*t*-ブトキシ)エチル]シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド ($\text{t-BuOCH}_2\text{CH}_2\text{CpTiCl}_3$; *t*-Buはターシャリーブチル基を表す〔以下においても同じ〕。)、フェノキシエチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド ($\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{CpTiCl}_3$; Phはフェニル基を表す〔以下においても同じ〕。)、2-(2-メトキシエトキシ)エチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド ($\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CpTiCl}_3$)、メトキシカルボニルメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド ($\text{MeO}(\text{CO})\text{CH}_2\text{CpTiCl}_3$)、*t*-ブトキシカルボニルメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド ($\text{t-BuO}(\text{CO})\text{CH}_2\text{CpTiCl}_3$)、フェノキシカルボニルメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、2-(*N,N*-ジメチルアミノ)エチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド ($\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CpTiCl}_3$)、2-(*N,N*-ジエチルアミノ)エチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド ($\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CpTiCl}_3$; Etはエチル基を表す〔以下においても同じ〕。)、2-(*N,N*-ジ-*i*-プロピルアミノ)エチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド ($\text{i-Pr}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CpTiCl}_3$; *i*-Prはイソプロピル基を表す〔以下においても同じ〕。)など

(3) $m=2$ であり、単環構造の置換シクロペンタジエニル基を有するジ置換シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、例えば、(1-メチル)(2-トリメチルシリル)シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、(1-*t*-ブチル)[3-(2-メトキシエチル)]シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、(1-トリメチルシリル)(3-メトキシカルボニルメチル)シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、{3-[2-(*N,N*-ジエチルアミノ)エチル]}(1-フェニル)シクロペンタジエニルチタニウムトリ

クロライドなど

(4) $m=3$ であり、単環構造の置換シクロペンタジエニル基を有するトリ置換シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、例えば、(1, 2-ジメチル) (4-トリメチルシリル) シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、(1, 2-ジメチル) [4-(2-メトキシエチル)] シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、(1, 2-ジメチル) (4-メトキシカルボニルメチル) シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、(1, 2-ジメチル) {4-[2-(N, N-ジエチルアミノ) エチル]} シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライドなど

(5) $m=4$ であり、単環構造の置換シクロペンタジエニル基を有するテトラ置換シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、例えば、(1, 2, 3-トリメチル) (4-トリメチルシリル) シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、(1, 2, 4-トリメチル) [3-(2-メトキシエチル)] シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、(1, 2, 3-トリメチル) (4-メトキシカルボニルメチル) シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、(1, 2, 3-トリメチル) {4-[2-(N, N-ジエチルアミノ) エチル]} シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライドなど

(6) $m=5$ であり、単環構造の置換シクロペンタジエニル基を有するペンタ置換シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、例えば、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、ペンタフェニルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、(テトラメチル) (トリメチルシリル) シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、(テトラメチル) (2-メトキシエチル) シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、(テトラメチル) (メトキシカルボニルメチル) シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、(テトラメチル) [2-(N, N-ジエチルアミノ) エチル] シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライドなど

(7) $m=1$ であり、シクロペンタジエン環上に置換基をもたない置換または非置換インデニル基を有するインデニルチタニウムトリクロライド、例えば、インデニルチタニウムトリクロライド、(4-メチル) インデニルチタニウムトリ

クロライドなど

(8) $m=2$ であり、シクロペンタジエン環上に一つ置換基をもつ置換インデニルチタニウムトリクロライド、例えば、(1-トリメチルシリル)インデニルチタニウムトリクロライド、[1-(2-メトキシエチル)]インデニルチタニウムトリクロライド、(2-メトキシカルボニルメチル)インデニルチタニウムトリクロライド、{1-[2-(N, N-ジエチルアミノ)エチル]}インデニルチタニウムトリクロライド、(4-メチル)(1-トリメチルシリル)インデニルチタニウムトリクロライドなど

(9) $m=3$ であり、シクロペンタジエン環上に二つ置換基をもつ置換インデニルチタニウムトリクロライド、例えば、(1-トリメチルシリル)(3-メチル)インデニルチタニウムトリクロライド、[1-(2-メトキシエチル)](3-メチル)インデニルチタニウムトリクロライド、(2-メトキシカルボニルメチル)(3-メチル)インデニルチタニウムトリクロライド、{1-[2-(N, N-ジエチルアミノ)エチル]}(3-メチル)インデニルチタニウムトリクロライド、(3, 4-ジメチル)(1-トリメチルシリル)インデニルチタニウムトリクロライドなど

(10) $m=4$ であり、シクロペンタジエン環上に三つ置換基をもつ置換インデニルチタニウムトリクロライド、例えば、(1-トリメチルシリル)(2, 3-ジメチル)インデニルチタニウムトリクロライド、[1-(2-メトキシエチル)](2, 3-ジメチル)インデニルチタニウムトリクロライド、(2-メトキシカルボニルメチル)(1, 3-ジメチル)インデニルチタニウムトリクロライド、{1-[2-(N, N-ジエチルアミノ)エチル]}(2, 3-ジメチル)インデニルチタニウムトリクロライド、(2, 3, 4-トリメチル)(1-トリメチルシリル)インデニルチタニウムトリクロライドなど

(11) $m=2$ であり、シクロペンタジエン環上に置換基をもたない置換または非置換のフルオレニルチタニウムトリクロライド、例えば、フルオレニルチタニウムトリクロライド、2-メチルフルオレニルチタニウムトリクロライドなど

(12) $m=3$ であり、シクロペンタジエン環上に一つ置換基をもつ置換フルオレニルチタニウムトリクロライド、例えば、(9-トリメチルシリル)フルオレ

ニルチタニウムトリクロライド、[9-(2-メトキシエチル)]フルオレニルチタニウムトリクロライド、(9-メトキシカルボニルメチル)フルオレニルチタニウムトリクロライド、{9-[2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル]}フルオレニルチタニウムトリクロライド、(1-メチル)(9-トリメチルシリル)インデニルチタニウムトリクロライドなど

遷移金属化合物(A)としては、上記具体例のほか、第IV族遷移金属がチタン以外のもの、Xの一部または全部が塩素原子以外のハロゲンであるもの、Xの一部または全部が炭化水素基、炭化水素オキシ基、アミド基であるもの、Xと有機基Qが環構造を形成しているもの、 $p=2$ であるものなどが挙げられ、具体的には下記のようなものが例示される。

(13) (1) ~ (12) のいずれかの化合物のチタンがジルコニウムまたはハフニウムに置換された化合物、例えば、シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、(2-メトキシエチル)インデニルハフニウムトリクロライド、(メトキシカルボニルメチル)フルオレニルジルコニウムトリクロライド、[2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル]シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライドなど

(14) (1) ~ (13) のいずれかの化合物の塩素原子の全てまたは一部がフッ素原子、臭素原子、沃素原子に置換された化合物、例えば、(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルチタニウムトリフルオライド、(2-メトキシエチル)シクロペンタジエニルチタニウムトリブロマイド、(メトキシカルボニルメチル)シクロペンタジエニルチタニウムトリアイオダイド、[2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル]シクロペンタジエニルチタニウムトリアイオダイドなど

(15) (1) ~ (14) の化合物の周期律表第IV族遷移金属に結合したハロゲン原子の全てまたは一部が炭化水素基に置換された化合物、具体例としては、(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、(2-メトキシエチル)シクロペンタジエニルチタニウムトリベンジル、(メトキシカルボニルメチル)シクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、[2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル]シクロペンタジエニルチタニウムトリメチルなど

(16) (1) ~ (15) の化合物のいずれかの金属Mに結合したハロゲン原子または炭化水素基の全てまたは一部が炭化水素オキシ基に置換された化合物、例えば、(トリメチルシリル) シクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、(2-メトキシエチル) シクロペンタジエニルチタニウムトリブトキシド、(メトキシカルボニルメチル) シクロペンタジエニルチタニウムトリエトキシド、[2-(N, N-ジエチルアミノ) エチル] シクロペンタジエニルチタニウムトリブトキシドなど

(17) (1) ~ (16) の化合物の金属Mに結合したハロゲン原子、炭化水素基または炭化水素オキシ基の全てまたは一部がアミド基に置換された化合物、具体例としては、(トリメチルシリル) シクロペンタジエニルチタニウムトリスジメチルアミド、(2-メトキシエチル) シクロペンタジエニルチタニウムトリスジエチルアミド、(メトキシカルボニルメチル) シクロペンタジエニルチタニウムトリスジプロピルアミド、[2-(N, N-ジエチルアミノ) エチル] シクロペンタジエニルチタニウムトリスジオクチルアミドなど

(18) (15) ~ (17) のいずれかの化合物のXのいずれか一つと有機基Qが架橋基を介し、または介さずに直接結合して、環状構造を形成している化合物、例えば、[t-ブチル(ジメチルーシクロペンタジエニルシリル) アミド] ジクロロチタニウム、[t-ブチル(ジメチルーシクロペンタジエニルシリル) アミド] ジメチルチタニウム、[t-ブチル(ジメチルーシクロペンタジエニルシリル) アミド] ジメチルジルコニウム、[t-ブチル(ジメチルーフルオレニルシリル) アミド] ジメチルチタニウムなど

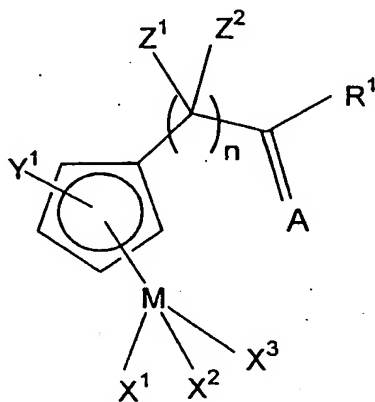
(19) (1) ~ (18) のいずれかの化合物と $p = 2$ である以外は同じである化合物、例えば、シクロペンタジエニルチタニウムジクロライド、メチルシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド、トリメチルシリルシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド、t-ブチルシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド、トリフェニルメチルシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド、アダマンチルシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド、(トリメチルシリル) シクロペンタジエニルチタニウムジメトキシド、(トリメチルシリル) シクロペンタジエニルチタニウムビスジメチルアミド、[t-ブチル(ジメチルーシク

ロペンタジエニルシリル) アミド] クロロチタニウムなど

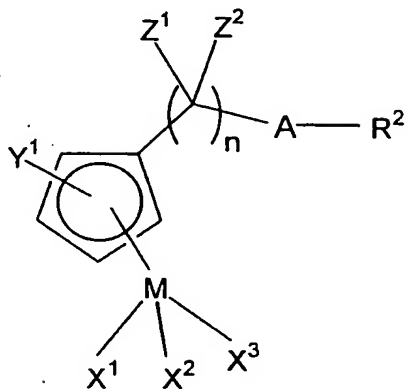
これらの内、(1)、(2)、(7)、(8)、(11)、(12)、およびそれらに対応する(13)～(19)の化合物が好ましく、(1)、(2)およびそれらに対応する(13)～(19)の化合物がより好ましく、(2)およびそれらに対応する(13)～(17)または(19)の化合物がさらに好ましく、(2)の化合物が特に好ましい。

また、これらの遷移金属化合物(A)の中でも、カルボニル基、スルフォニル基、エーテル基、チオエーテル基から選ばれる少なくとも一種の原子団を有する置換基をシクロペンタジエン環上に有するものが好ましい。このような遷移金属化合物は、好ましくは下記一般式4、または一般式5で示される周期律表第ⅠⅤ族遷移金属化合物であり、さらに好ましくは下記一般式4で示される周期律表第ⅠⅤ族遷移金属化合物である。

一般式4：



一般式5：



一般式 4 および一般式 5 において、M は周期律表第 I V 遷移金属、 X^1 、 X^2 、 X^3 は水素原子、ハロゲン、炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基、または炭素数 1 ～ 12 の炭化水素オキシ基であって、互いに相違していてもよく、 Y^1 は水素原子、または炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基であって、シクロペンタジエン環構造と結合して環構造を形成していてもよく、 Z^1 、 Z^2 は水素原子または炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基であって、互いに相違していてもよく、A は酸素原子または硫黄原子、n は 0 から 5 の整数である。

一般式 4 において、 R^1 は水素原子、炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 12 の炭化水素オキシ基、または炭素数 1 ～ 12 の炭化水素チオ基であり、また、一般式 5 において、 R^2 は炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基である。

一般式 4 または一般式 5 で表される遷移金属化合物は、より好ましくは、ただ一個のシクロペンタジエニル基、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基などの置換基を有するシクロペンタジエニル基、またはシクロペンタジエニル基と置換基が結合して多環構造を形成した基を配位子として持つ、いわゆるメタロセン化合物であり、かつ該配位子のシクロペンタジエニル基は $>C=O$ 構造、 $>C=S$ 構造、 $-C-O-C-$ 構造、および、 $-C-S-C-$ 構造から選ばれる少なくとも一つの原子団を置換基の中に有しているものである。

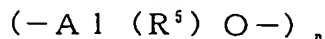
一般式 4 で示される遷移金属化合物 (A) としては、 $MeO(CO)CH_2CpTiCl_3$ 、 $MeO(CO)CH(Me)CpTiCl_3$ 、 $\{3-[MeO(CO)CH_2]\}(1-Me)CpTiCl_3$ などが挙げられ、また、一般式 5 で示される遷移金属化合物 (B) としては、 $MeOCH_2CH_2CpTiCl_3$ などが挙げられる。

遷移金属化合物 (A) の調製方法は特に制限されない。例えば、一般式 4 で示される $MeO(CO)CH_2CpTiCl_3$ の場合は *Macromol. Symp.*、1997 年、第 118 巻、55 ～ 60 頁の記載に基づいて、一般式 5 で示される $MeOCH_2CH_2CpTiCl_3$ の場合は、*Transition Met. Chem.*、1990 年、第 15 巻、483 頁の記載に基づいて調製すればよい。

助触媒 (B)

上記周期律表第ⅠⅤ族遷移金属化合物（Ａ）と組み合わせて用いる助触媒（Ｂ）のうち、有機アルミニウムオキシ化合物（ａ）は、好ましくは下記一般式６で表される直鎖状または環状重合体であり、いわゆるアルミノキサンである。

一般式６：



（ R^5 はハロゲン原子および／または R^6 Ｏ基で置換された、あるいは非置換の炭素数１～１０の炭化水素基であり、 R^6 は炭素数１～１０の炭化水素基であり、 n は５以上、好ましくは１０以上、好ましくは１００以下、より好ましくは５０以下の整数である。）

炭素数１～１０の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基などのアルキル基が挙げられ、中でもメチル基が好ましい。

助触媒（Ｂ）のうち、遷移金属化合物（Ａ）と反応してカチオン性遷移金属化合物を形成できるイオン性化合物（ｂ）としては、非配位性アニオンとカチオンとが結合したイオン性化合物が挙げられる。

非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ（フェニル）ボレート、テトラ（フルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ジフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（トリフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（テトラフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（テトラフルオロメチルフェニル）ボレート、テトラ（トリイル）ボレート、テトラ（キシイル）ボレート、トリフェニルペンタフルオロフェニルボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）フェニルボレートなどが挙げられる。

カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げることができる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンとしては、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）カルボニウムカチオンが挙げられる。

オキソニウムカチオンの具体例としては、ヒドロキソニウムカチオン (OH_3^+)、メチルオキソニウムカチオン (CH_3OH_2^+) などのアルキルオキソニウムカチオン；ジメチルオキソニウムカチオン [$(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$] などのジアルキルオキソニウムカチオン；トリメチルオキソニウムカチオン [$(\text{CH}_3)_3\text{O}^+$]、トリエチルオキソニウムカチオン [$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+$] などのトリアルキルオキソニウムカチオンなどが挙げられる。

アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N, N-ジエチルアニリニウムカチオンなどのN, N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ(i-プロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオン；などが挙げられる。

ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

イオン性化合物の中では、トリフェニルカルボニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが好ましい。

助触媒(B)のうち、該遷移金属化合物(A)と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるルイス酸化合物(c)の具体例としては、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(モノフルオロフェニル)ボロン、トリス(ジフルオロフェニル)ボロン、トリフェニルボロンなどが挙げられる。

助触媒(B)のうち、周期律表第I~III族主元素金属の有機金属化合物(d)には、狭義の有機金属化合物、すなわち炭化水素と金属との化合物のみならず、周期律表第I~III族主元素金属の有機金属ハロゲン化合物、水素化有機金属化合物なども含まれる。有機金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、ジブチルマグネシウム、トリメチルアル

ミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどが挙げられ、トリアルキルアルミニウムが好ましい。有機金属ハロゲン化合物としては、例えば、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどが挙げられる。水素化有機金属化合物としては、例えば、ジエチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

本発明では、助触媒として上記の (a) ~ (d) を単独で用いても、組み合わせて用いてもよい。好ましい助触媒は (a) 単独、(c) 単独、(a) と (d) の組み合わせ、(b) と (d) の組み合わせ、(c) と (d) の組み合わせである。

助触媒 (B) は、遷移金属化合物 (A) として、カルボニル基、スルフォニル基、エーテル基、チオエーテル基から選ばれる少なくとも一種の原子団を有する置換基がシクロペンタジエン環と結合しているものを用いる場合、アルミノキサン (a)、または該遷移金属化合物 (A) と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物 (b) からなることが好ましい。この場合に用いられるイオン性化合物 (b) としては、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのアニオンと、例えば $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}^+$ のような活性プロトン を有するアミンカチオン、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ のような三置換カルボニウムカチオン、カルボランカチオン、メタルカルボランカチオン、または遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどとのイオン性化合物を用いることが好ましい。

担持触媒

水素化金属を併用して重合を行ってもよい。水素化金属としては、 NaH 、 LiH 、 CaH_2 、 LiAlH_4 、 NaBH_4 などが例示される。

本発明においては、遷移金属化合物 (A) および/または助触媒 (B) を担体に担持して用いることができる。担体としては、無機化合物または有機高分子化合物が挙げられる。無機化合物としては、無機酸化物、無機塩化物、無機水酸化物などが好ましく、少量の炭酸塩、硫酸塩を含有したものでもよい。特に好まし

いものはシリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、カルシアなどの無機酸化物、および、塩化マグネシウムなどの無機塩化物である。これらの無機化合物は、平均粒子径が $5 \sim 150 \mu\text{m}$ 、比表面積が $2 \sim 800 \text{m}^2/\text{g}$ の多孔性微粒子が好ましく、例えば $100 \sim 800^\circ\text{C}$ で熱処理して水分を除去して担体として用いることができる。

有機高分子化合物としては、側鎖に芳香族環、置換芳香族環、またはヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、ハロゲン原子などの官能基を有するものが好ましい。そのような有機高分子化合物の具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテンなどの単位を有する重合体を化学変成することによって得られる官能基を有する α -オレフィン単独重合体； α -オレフィン共重合体；アクリル酸、メタクリル酸、塩化ビニル、ビニルアルコール、スチレン、ジビニルベンゼンなどの単位を有する重合体；などのほか、それらの化学変成物を挙げることができる。担体としては、これらの有機高分子化合物の平均粒子径が $5 \sim 250 \mu\text{m}$ の球状微粒子が用いられる。遷移金属化合物（A）および／または助触媒（B）を担持することによって、触媒の重合反応器への付着による汚染を防止することができる。

（単量体）

共役ジエン単量体

本発明に用いる共役ジエン単量体としては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどが含まれる。共役ジエンの中でも1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエンが好ましく、1, 3-ブタジエンがより好ましい。これらの共役ジエン単量体は、2種以上を併用してもよいが、特に1, 3-ブタジエンを単独で用いることが好ましい。

共重合可能な単量体

共役ジエン単量体と共重合可能な単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メ

チル-*p*-メチルスチレン、*o*-クロルスチレン、*m*-クロルスチレン、*p*-クロルスチレン、*p*-ブロモスチレン、2-メチル-1, 4-ジクロルスチレン、2, 4-ジブロモスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル；エチレン、プロピレン、1-ブテンなどのオレフィン、シクロペンテン、2-ノルボルネンなどの環状オレフィン；1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン；アクリル酸エステルまたはメチルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル；などが例示される。

(共役ジエン重合体の製造方法)

本発明において共役ジエン単量体、または、共役ジエン単量体およびそれと共重合可能な単量体を重合する方法は特に限定されないが、例えば、上記遷移金属化合物(A)と、少なくとも一種の助触媒(B)とを用いた以下のような方法(I)～(VI)が適用可能である。

(I) 遷移金属化合物(A)と助触媒(B)を予め接触させた後、さらに両者が接触した状態で、それらと単量体とを接触させて重合を行う。

(II) 遷移金属化合物(A)と単量体とを予め接触した後、さらに両者が接触した状態で、それらと助触媒(B)とを接触させて重合を行う。

(III) 助触媒(B)と単量体とを予め接触した後、さらに両者が接触した状態で、それらと遷移金属化合物(A)とを接触させて重合を行う。

(IV) 遷移金属化合物(A)と助触媒(B)成分を混合し、担体と接触させて両者を担体に担持せしめ、生成した触媒を分離して、触媒と単量体とを接触させて重合を行う。

(V) 遷移金属化合物(A)と担体とを接触させた後、さらにこの担体と助触媒(B)とを接触させて(A)と(B)の両者を担体に担持せしめ、生成した触媒を分離して、触媒と単量体とを接触させて重合を行う。

(VI) 助触媒(B)と担体とを接触させた後、さらにこの担体と遷移金属化合物(A)とを接触させて(A)と(B)の両者を担体に担持せしめ、生成した触媒を分離して、触媒と単量体とを接触させて重合を行う。

(I)～(VI)の方法の中では、開始剤効率と重合活性を向上させる点と、

得られる重合体の分子量分布をさらに狭くさせうる点から、遷移金属化合物 (A) と少なくとも一種の助触媒 (B) とを予め接触させた後、時間をおいて (エージングさせて)、さらに (A) と (B) の両者が接触した状態でそれらと単量体とを接触させる、(I)、(IV) ~ (VI) の方法が好ましく、特に (I) の方法が好ましい。この方法によれば、ブタジエン重合体の場合、重量平均分子量 (以下、 M_w という) と数平均分子量 (以下、 M_n という) の比である分子量分布 (以下、 M_w/M_n という) が 3.0 未満の重合体を得られ、1.6 以下の重合体が容易に得られ、1.5 未満の重合体が比較的容易に得られ、1.4 以下の重合体も得ることが可能である。

遷移金属化合物 (A) と助触媒 (B) のエージング温度は $-100 \sim +80^\circ\text{C}$ が好ましく、 $-80 \sim +70^\circ\text{C}$ が特に好ましい。エージング温度とエージング時間、すなわち接触から重合開始までの時間の間には、下記関係式 1 の関係が $a = 0.017$ 、 $b = 6000$ において成立することが好ましく、 $a = 0.083$ 、 $b = 4000$ においても成立することがより好ましく、 $a = 0.17$ 、 $b = 2000$ においても成立することが特に好ましい。なお、 t はエージング時間 (分)、 T はエージング温度 ($^\circ\text{C}$) を表す。

関係式 1 :

$$a < t < b \times \exp(-0.0921 \times T)$$

エージング温度が 80°C を越えると、目的のエージング効果が得られず、 -100°C 未満の低温では経済性において不利である。また、低温では接触させたまま長時間エージングしても問題ないが、温度が高くなると触媒の重合活性が失活しやすくなり、長時間エージングすると重合しにくくなる。さらに、0.017 分未満、すなわち約 1 秒以下のエージング時間は現実的操作が困難である。

遷移金属化合物 (A) および助触媒 (B) は、それぞれ、溶液、スラリーのいずれの状態のものでも使用可能であるが、より高い重合活性を得るためには溶液状態のものが好ましい。溶液またはスラリーを調製するために用いる溶媒は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ミネラルオイル、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素溶媒；クロロホルム、メチレンクロライド、ジクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素溶

媒；などが挙げられる。好ましい溶媒はベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素である。また、これらの溶媒を2種以上混合して用いてもよい。

触媒の使用量は、単量体1モル当りの遷移金属化合物(A)の量として、好ましくは100~0.01ミリモル、より好ましくは10~0.1ミリモル、特に好ましくは5~0.2ミリモルの範囲である。後述するように、特定の重合温度を適用した本発明の重合反応は、いわゆる、リビング重合性の重合である。したがって、生成する重合体の分子量は単量体に対する遷移金属化合物の量比によって規制できる。例えば、単量体1モル当たり遷移金属化合物(A)の量が5~0.2ミリモルの場合、 M_w/M_n が1.6以下、好ましくは1.5未満という特に狭い分子量分布を有するブタジエン重合体が容易に得られる。

アルミノキサンなど有機アルミニウムオキシ化合物(a)/遷移金属化合物(A)のモル比は、好ましくは10~10,000、より好ましくは100~5,000、特に好ましくは200~3,000である。イオン性化合物(b)/遷移金属化合物(A)のモル比は、好ましくは0.01~100、より好ましくは0.1~10である。ルイス酸性化合物(c)/遷移金属化合物(A)のモル比は、好ましくは0.01~100、より好ましくは0.1~10である。有機金属化合物(d)を使用する場合には、有機金属化合物(d)/遷移金属化合物(A)のモル比は、好ましくは0.1~10,000、より好ましくは1~1,000である。なお、これらのモル比は、助触媒(B)である(a)、(b)、(c)または(d)を単独で用いた場合の好ましい量であり、併用して用いた場合の好ましい量は、それぞれの量比などによって異なる。

本発明の製造方法において、共役ジエン単量体、または、共役ジエン単量体およびそれと共重合可能な単量体の重合には、不活性溶媒中での溶液重合法、スラリー重合法、モノマーを希釈剤とするバルク重合法の他、気相攪拌槽、気相流動床での気相重合法も採用できる。これらの方法の中では、リビング重合性の維持と狭い分子量分布を有する重合体の製造の点で、溶液重合法が好ましい。また、回分重合法、半回分重合法、連続重合法のいずれで重合してもよい。

重合温度は特に限定されないが、通常は20℃以下、好ましくは-100~+20℃、より好ましくは-80~+15℃、さらに好ましくは-60℃~+10

℃である。

ただし、ブタジエン単独重合体、またはブタジエンおよびそれと共重合可能な単量体との共重合体であって、ブタジエンに由来する全単位中シス結合したブタジエン由来の単位が50%以上であり、 M_n が1,000~10,000,000であり、分子末端に周期律表第IV族遷移金属を有するリビング鎖を全分子鎖中に80%以上含有することを特徴とするリビングブタジエン重合体を重合する場合には、重合温度は $-100^{\circ}\text{C} \sim +20^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-80^{\circ}\text{C} \sim +15^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-60 \sim +10^{\circ}\text{C}$ である。

リビング重合を進行させ分岐構造の少ない重合体を製造する観点、および、生長反応に対する開始反応の速度を高めて分子量分布の狭い重合体を製造する観点からは、重合温度はより低温であることが好ましい。一方、過度に低温にすると温度維持が困難であるという問題を生じる場合がある。

重合時間は1秒~360分、重合圧力は大気圧~ 30 kg/cm^2 である。使用される不活性溶媒は前述と同様のものであり、これらは混合物として用いてもよい。

また、エチルエーテル、ジグライム、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類；などの極性化合物を添加して重合反応を行ってもよい。

重合体の分子量を調節するために、連鎖移動剤を添加することもできる。連鎖移動剤としては、シス-1,4-ポリブタジエンゴムの重合反応で一般に使用されるものが用いられ、特に1,2-ブタジエンなどのアレン類；シクロオクタジエンなどの環状ジエン類；および水素が好ましく使用される。

重合反応の停止は、通常、所定の転化率に達した時点で、重合系に重合停止剤を添加することによって行われる。重合停止剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブタノールなどのアルコール類が用いられ、それらは塩酸などの酸を含有したものであってもよい。

重合停止処理により、重合体鎖の末端と周期律表第IV族遷移金属の結合が切れ、これ以上重合反応は起こらなくなる。なお、重合体鎖末端に周期律表第IV族遷移金属が結合した状態の重合体はリビング重合体と呼ばれ、重合停止処理に

より、末端の遷移金属との結合が切れた重合体はデッド重合体と呼ばれる。以下で単に重合体という場合は、リビング重合体もデッド重合体も含む。

重合反応停止後、重合体を回収する方法は特に限定されず、例えば、スチームストリッピング法、貧溶媒での析出などを用いればよい。

重合停止直後から重合体の乾燥工程に至る任意の段階で老化防止剤を添加することができる。特に加熱乾燥など、加熱により熱老化が起こる可能性のある処理をする場合には、処理前に老化防止剤を配合することが好ましい。老化防止剤としては、フェノール安定剤、イオウ含有安定剤、リン含有安定剤、アミン安定剤などが例示される。

フェノール安定剤は、特開平4-252243号公報などで公知のもので、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-n-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-イソブチルフェノール、2-tert-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,4,6-トリシクロヘキシルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2,6-ジ-フェノール-4-オクタデシルオキシフェノール、n-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]-メタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2,4-ビス(オクチルチオメチル)-6-メチルフェノール、2,4-ビス(2',3'-ジ-ヒドロキシプロピルチオメチル)-3,6-ジ-メチルフェノール、2,4-ビス(2'-アセチルオキシエチルチオメチル)-3,6-ジ-メチルフェノールなどが例示される。

イオウ含有安定剤としては、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、アミノチオグリコレート、1,1'-チオビス(2-ナフトール)、ジトリデシルチオジプロピオネート、ジステアリル- β , β '-チオジプロピオネートなどが例示される。

リン含有安定剤も公知のものであり、例えば、トリス(ノニルフェニル)フォ

スファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（オクタデシルフォスファイト）、トリス（2，4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）フォスファイトなどが例示される。

アミン安定剤としては、例えば、フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、アルドール- α -ナフチルアミン、*p*-イソプロポキシジフェニルアミン、*p*-(*p*-トルエンスルホニルアミド)ジフェニルアミン、ビス（フェニルイソプロピリデン）-4，4'-ジフェニルアミン、N，N'-ジフェニルエチレンジアミン、N，N'-ジフェニルプロピレンジアミン、オクチル化ジフェニルアミン、N，N'-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-*p*-フェニレンジアミンなどが例示される。

老化防止剤の添加量は共役ジエン重合体100重量部に対して通常0.01～5.0重量部、好ましくは0.05～2.5重量部である。老化防止剤の添加量が少なすぎると耐熱性が悪く老化防止剤の添加効果が小さすぎる。老化防止剤の添加量が多すぎると共役ジエン重合体の熱変色性が悪くなりすぎる。また、これらの老化防止剤は2種以上を併用してもよい。

（共役ジエン重合体）

本発明の製造方法によって得られる共役ジエン重合体は、高活性で、効率よく製造される。また、特定の重合温度とすることにより、リビング重合が進行するため、エージングの効果などもあり、所望の分子量と狭い分子量分布を有する共役ジエン重合体の製造が可能である。

本発明の製造方法によって得られる共役ジエン重合体は、前述のように、リビング重合体でも、デッド重合体でもよく、共重合体の場合は、ランダム共重合体でも、ブロック共重合体でもよい。

本発明のブタジエン重合体は、上記共役ジエン重合体の一つであり、ブタジエン単独重合体、または、ブタジエンおよびそれと共重合可能な単量体との共重合体であって、ブタジエンに由来する全単位中シス結合したブタジエン由来の単位が50%以上であり、分子末端に周期律表第IV族遷移金属を有するリビング鎖を全分子鎖中に80%以上含有することを特徴とするMnが1,000～10,000、000の高リビング性のブタジエン重合体である。

なお、一般にリビング重合性の評価は、a) 生成する重合体の分子量分布が極めて狭い（単分散に近い）こと、b) 重合反応の進行に伴う重合体収率の増加に伴い、 M_n が比例的に増加し、しかも、 M_w/M_n が広がらないこと、c) 重合体の M_n が単量体／触媒比で規制できること、d) リビング重合体のポスト重合（二段重合）が可能であること、e) リビング重合体の末端官能化が可能であることなどにに基づき行われる。

リビング鎖含有率は上記a)～e)のいずれの評価基準によっても推定できるが、正確に評価できるのはd)またはe)である。

d)においては、基本的に、二段重合により得た重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（以下、GPCという）曲線において、一段重合により得た重合体より高分子量の重合体のピークを形成する分子のモル分率によってリビング鎖含有率を求めることができる。例えば、リビング鎖含有率が80%以上であれば、一段重合により得た重合体のモル分率は20%未満となり、それより高分子量の重合体のピークを形成する分子のモル分率は80%以上となる。ただし、副生成物ができている場合は、一段重合により得た重合体より低分子量の重合体が存在するため、その量に応じて実際の値より低いリビング鎖含有率を示す。

e)においては、リビング重合体を末端変性させ、その重合体の末端変性率からリビング鎖含有率を求めることができる。例えば、末端変性率が80%以上となれば、リビング鎖含有率は80%以上である。末端変性率は重合体の M_n と末端変性基濃度を測定することにより求めることができる。その方法は末端変性剤の種類によって異なるが、例えば、ブタジエンのリビング重合体について、一酸化炭素によって末端変性させる場合であれば、GPCにより数平均分子量を測定し、かつ、赤外吸収スペクトルにより末端カルボニル基濃度を測定すればよい。

本発明のブタジエン重合体は、1, 3-ブタジエンに由来する繰返し単位が50%以上、好ましくは70%以上より好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上の共重合体または1, 3-ブタジエンの単独重合体であり、最も好ましいのは、1, 3-ブタジエンの単独重合体である。ブタジエンに由来する繰返し単位が少なすぎると、本発明のブタジエン重合体のシス結合が多いことに基づく好ましい特性が損なわれる。

本発明のブタジエン重合体は、その1, 3-ブタジエンに由来する全繰返し単位中シス結合した単位が50%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上である。シス結合が少な過ぎると引張強度の低下などの問題が生じ、ゴムとして好ましい特性を失う。なお、ここでいうシス結合とは1, 4-シス結合のことである。

本発明のブタジエン重合体のMnは1, 000~10, 000, 000、好ましくは5, 000~5, 000, 000、より好ましくは10, 000~2, 000, 000、特に好ましくは20, 000~1, 000, 000である。分子量が小さすぎると機械的強度が低いなど高分子としての物性が不十分になり、逆に、分子量が大きすぎると成形が困難になるという問題を生じる。

本発明のブタジエン重合体のMw/Mnは特に限定されないが、好ましくは1.9以下、さらに好ましくは1.6以下、より好ましくは1.4以下である。Mw/Mnが大きすぎると、架橋した場合に耐摩耗性などの架橋物の物性の低下という問題が生じる。

重合体の分岐構造はGPC-多角度光散乱(MALLS)測定によって求められる根平均二乗半径(以下、「RMSR」という)と絶対分子量(以下、「MW」という)の間の関係により評価される(測定はテトラヒドロフランを溶離液とし、40±2℃で行われる)。ここで言う分岐構造とは、単量体の正常な付加反応以外の素反応(移動反応など)によって生成する構造のことであり、1, 2結合に由来する側鎖ビニル基のことではない。本発明のブタジエン重合体の分岐構造は特に限定されないが、RMSR(nm)とMW(g/mol)の間で、 $c = 0.638$ 、 $d = 2.01$ において下記関係式2を満たすことが好ましい。

$$\text{関係式2: } \log(\text{RMSR}) > c \times \log(\text{MW}) - d$$

本発明のブタジエン重合体は、実質的に分岐構造をもたないシス結合含量の高いブタジエン重合体でもあり、以下に例示する物質を含有する。

例1: ブタジエンに由来する全単位中シス結合したブタジエン単位が50%以上であり、MwとMw/Mnの間に $e = 0.162$ 、 $b = 0.682$ で、下記関係式3が成立するブタジエン単独重合体、または、ブタジエンおよびそれと共重合可能な単量体との共重合体。

関係式 3 : $\log (M_w/M_n) < e \times \log (M_w) - f$

なお、関係式 3 は、 $e = 0.161$ でも成立することが好ましく、 $e = 0.160$ でも成立することがより好ましく、 $e = 0.159$ でも成立することが特に好ましい。また、関係式 3 は、 $f = 0.684$ でも成立することが好ましく、 $f = 0.687$ でも成立することがより好ましく、 $f = 0.690$ でも成立することが特に好ましい。

例 2 : ブタジエンに由来する全単位中シス結合したブタジエン由来の単位が 50% 以上、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が 1.6 以下、好ましくは 1.5 未満、より好ましくは 1.4 以下であり、 M_n が 1,000 ~ 10,000,000 であるブタジエン単独重合体、または、ブタジエンおよびそれと共重合可能な単量体との共重合体。

例 3 : ブタジエンに由来する全単位中シス結合したブタジエン由来の単位が 50% 以上、 M_n が 1,000 ~ 10,000,000 であり、RMSR (nm) と MW (g/mol) の間で $a = 0.638$ 、 b が 2.01 未満において関係式 2 が成立しうるブタジエン単独重合体、または、ブタジエンおよびそれと共重合可能な単量体との共重合体。なお、関係式 2 が $b = 2.00$ でも成立することが好ましく、 $c = 1.99$ でも成立することが好ましい。このブタジエン重合体は、実質的に分岐構造をもたないシス結合含量の高いブタジエン重合体である。

例 4 : ブタジエン単独重合体、または、ブタジエンおよびそれと共重合可能な単量体との共重合体であって、ブタジエンに由来する全単位中シス結合したブタジエン由来の単位が 50% 以上であり、数平均分子量 (M_n) が 1,000 ~ 10,000,000 であり、分子末端に周期律表第 I V 族遷移金属を有するリビング鎖を全分子鎖中に 80% 以上含有することを特徴とするリビングブタジエン重合体および該リビングブタジエン重合体を反応停止処理したデッドブタジエン重合体。

(末端変性共役ジエン重合体の製造方法)

本発明のリビング共役ジエン重合体、または本発明の製造方法で製造されたりリビング共役ジエン重合体分子は、リビング鎖の末端に周期律表第 I V 族遷移金属を有している。本発明の末端変性共役ジエン重合体の製造方法においては、上記

のリビング重合体の遷移金属結合末端と反応して官能基を導入することが可能な試薬（末端変性剤）をリビング重合体分子と接触させることにより、反応させて、末端変性共役ジエン重合体分子にすることができる。

末端変性剤としては、酸素分子、一酸化炭素、二酸化炭素、二硫化炭素、硫化カルボニル、二酸化硫黄などのほか、下記化合物が挙げられる。

塩素、臭素、沃素などのハロゲン分子；ビニルベンジルクロライドなどの有機ハライド；エポキシ化合物（例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エポキシ化大豆油、エポキシ化天然ゴムなど）、チラン化合物（例えば、チラン、メチルチラン、フェニルチランなど）、エチレンイミン誘導体（例えば、エチレンイミン、プロピレンイミン、N-フェニルエチレンイミン、N-(β -シアノエチル)エチレンイミンなど)などのヘテロ三員環化合物；

N-置換アミノケトン類（例えば、4-ジメチルアミノアセトフェノン、4-ジエチルアミノアセトフェノン、1,3-ビス(ジフェニルアミノ)-2-プロパノン、1,7-ビス(メチルエチルアミノ)-4-ヘプタノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジ-*t*-ブチルアミノベンゾフェノン、4-ジフェニルアミノベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)ベンゾフェノンなど）、N-置換アミノチオケトン類（例えば、N-置換アミノケトン類の例示に対応するものなど）などのケトン化合物；

N-置換ベンズアルデヒド類（例えば、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-ジフェニルアミノベンズアルデヒド、4-ジビニルアミノベンズアルデヒドなど）、N-置換ベンズチオアルデヒド類（例えば、N-置換ベンズアルデヒド類の例示に対応するものなど）などのアルデヒド化合物；エチル(チオ)ケテン、ブチル(チオ)ケテン、フェニル(チオ)ケテン、トルイル(チオ)ケテンなどのケテン化合物およびチオケテン化合物；酢酸エチル、 γ -ブチロラクトンなどのエステル化合物およびラクトン化合物；プロピオン酸クロリド、オクタン酸クロリド、ステアリン酸クロリド、安息香酸クロリド、フタル酸クロリド、マレイン酸クロリドなどの酸ハライド化合物；N,N'-ジフェニルカルボジイミ

ド、N, N' -ジエチルカルボジイミドなどのカルボジイミド化合物；

窒素原子に隣接した炭素原子上にハロゲンをもつピリジン化合物（例えば、2-アミノ-6-クロロピリジン、2, 5-ジブロモピリジン、4-クロロ-2-フェニルキナゾリン、2, 4, 5-トリブロモイミダゾール、3, 6-ジクロロ-4-メチルピリダジン、3, 4, 5-トリクロロピリダジン、4-アミノ-6-クロロ-2-メルカプトピリミジン、2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジクロロピリミジン、6-クロロ-2, 4-ジメトキシピリミジン、2-クロロピリミジン、2, 4-ジクロロ-6-メチルピリミジン、4, 6-ジクロロ-2-(メチルチオ)ピリミジン、2, 4, 5, 6-テトラクロロピリミジン、2, 4, 6-トリクロロピリミジン、2-アミノ-6-クロロピラジン、2, 6-ジクロロピラジン、2, 4-ビス(メチルチオ)-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジン、2-ブロモ-5-ニトロチアゾール、2-クロロベンゾチアゾール、2-クロロベンゾオキサゾールなど）、ピリジル置換ケトン（例えば、メチル-2-ピリジルケトン、メチル-4-ピリジルケトン、プロピル-2-ピリジルケトン、ジ-4-ピリジルケトン、プロピル-3-ピリジルケトン、2-ベンゾイルピリジンなど）、ビニルピリジン類（例えば、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンなど）などのピリジン化合物；

N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、アミノアセトアミド、N, N-ジメチル-N', N'-ジメチルアミノアセトアミド、N, N-ジメチルアミノアセトアミド、N, N-エチルアミノアセトアミド、N, N-ジメチル-N'-エチルアミノアセトアミド、アクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、ニコチンアミド、イソニコチンアミド、ピコリン酸アミド、N, N-ジメチルイソニコチンアミド、コハク酸アミド、フタル酸アミド、N, N, N', N'-テトラメチルフタル酸アミド、オキサミド、N, N, N', N'-テトラメチルオキサミド、2-フランカルボン酸アミド、N, N-ジメチル-2-フランカルボン酸アミド、キノリン-2-カルボン酸アミド、N-エチル-N-メチルキノリンカルボン酸アミドなどや、N-置換ラクタム類（例えば、N-メチル-β-ブ

ロピオラクタム、N-フェニル- β -プロピオラクタム、N-メチル-2-ピロリドン、N-フェニル-2-ピロリドン、N-t-ブチル-2-ピロリドン、N-フェニル-5-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-フェニル-2-ピペリドン、N-メチル- ϵ -カプロラクタムなど)、N-置換チオラクタム類(N-置換ラクタム類の例示に対応するものなど)のアミド化合物;

N-置換環状尿素類(例えば、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 1-ジプロピル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-エチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-プロピル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-ブチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-(2-メトキシエチル)-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-(2-エトキシエチル)-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジ-(2-エトキシエチル)-2-イミダゾリジノンなど)、チオ尿素化合物(例えば、N-置換環状尿素類の例示に対応するものなど)などの尿素化合物;

コハク酸イミド、N-メチルコハクイミド、マレイミド、N-メチルマレイミド、フタルイミド、N-メチルフタルイミドなどイミド化合物;カルバミン酸メチル、N, N-ジエチルカルバミン酸メチル、イソシアヌル酸、N, N', N'-トリメチルイソシアヌル酸などのカルバミン酸化合物、イソシアヌル酸化合物、これらの誘導体、およびこれらに対応するチオカルボニル含有化合物;

フェニルイソシアナート、ブチルイソシアナート、フェニルチオイソシアナートなどのイソシアナート化合物およびチオイソシアナート化合物;

ハロゲン原子またはアルコキシ基を有する珪素化合物(例えば、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリフェニルクロロシラン、t-ブチルジメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシランなど)、同じくゲルマニウム化合物(例えば、トリメチルゲルマニウムクロライド、トリエチルゲルマニウムクロライド、トリメチルゲルマニウムブロマイド、トリフェニルゲルマニウムクロライドなど)、同じくスズ化合物(例えば、トリメチルスズクロライド、トリメチルスズブロマイド、トリエチルスズクロライド、トリエチルスズブロマイド、トリプロピルスズクロライド、トリ-n-ブチルスズクロライド、トリフェニ

ルスズクロライド、トリフェニルスズフルオライドなど）、同じくリン化合物（例えば、ジメチルクロロホスフィン、ジエチルクロロホスフィン、ジ-n-ブチルクロロホスフィン、ジシクロヘキシルクロロホスフィン、ジフェニルクロロホスフィン、ジフェニルホスフィニッククロライド、ジフェニルクロロホスフェート、ビス（ジメチルアミノ）ホスホリルクロライドなど）など、好ましくはスズ化合物、より好ましくはハロゲン化スズ化合物；などである。

ゴム材料として好ましい末端変性重合体を得るためには、上記の化合物のうち、N-置換アミノケトン類および対応するN-置換アミノチオケトン類、N-置換ラクタム類および対応するN-置換チオラクタム類、N-置換環状尿素類および対応するN-置換環状チオ尿素類、イミド化合物、カルバミン酸化合物、イソシアヌル酸化合物およびこれらの誘導体ならびに対応するチオカルボニル含有化合物、イソシアナート化合物およびチオイソシアナート化合物、ハロゲン原子またはアルコキシ基を有する錫化合物が好ましく、N-置換アミノケトン類および対応するN-置換アミノチオケトン類、N-置換ラクタム類および対応するN-置換チオラクタム類、ハロゲン化錫化合物がより好ましい。

また、マクロモノマーとして好ましい末端変性重合体を得る場合には、リビング重合体分子と結合可能な反応部位および重合性部位をあわせもつ試薬が末端変性剤として選定され、その具体例としては、ビニルベンジルクロライドなどが挙げられる。

末端変性剤の使用量は、上記遷移金属化合物（A）1モル当たり、好ましくは0.1～1000モル、より好ましくは0.2～100モル、特に好ましくは0.5～10モルの範囲である。

末端変性剤とリビング重合体とを接触させる方法は特に限定されないが、重合転化率が10%を越えた後の重合系に末端変性剤を添加する方法が好ましい。

末端変性反応温度も、特に限定されないが、重合が進行している重合系に末端変性剤を添加する場合は、重合温度と同じであり、-100～+100℃、好ましくは-80～60℃、さらに好ましくは-70℃～+40℃、特に好ましくは-60～+20℃である。末端変性反応時間は通常1分～300分である。

末端変性反応の停止は、通常、所定の末端変性率に達した時点で、反応系に反

応停止剤を添加することによって行われる。反応停止剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブタノールなどのアルコール類が用いられ、それらは塩酸などの酸を含有したものであってもよい。この処理により、未反応のリビング重合体もデッド重合体となる。

末端変性反応停止後、重合体を回収する方法は特に限定されず、例えば、スチームストリッピング法、貧溶媒での析出法などを用いればよい。

末端変性重合体の貯蔵時にムーニー粘度を安定させるため、ムーニー粘度安定剤を末端変性完了直後から重合体の乾燥工程に至る任意の段階で添加してもよい。ムーニー粘度安定剤の具体例としては、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクタデシルアミン、アニリン、ナフチルアミン、ベンジルアミン、ジフェニルアミン、トリエチルアミン、ジメチルオクタデシルアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N'*-ジメチル-*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N'*-ジオクチル-*p*-フェニレンジアミン、*N*-プロピル-*N'*-フェニル-*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラブチルエチレンジアミン、エチレンイミン、シクロヘキセンイミン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、チオモルホリン、ピリジン、ピロール、ピリミジン、トリアジン、インドール、キノリン、プリンなどの有機アミノ化合物が挙げられる。

ムーニー粘度安定剤の添加量は、特に限定されないが、重合体に結合した末端変性剤に由来する官能基 1 モル当りアミノ基にして 0.1~40 モルが好ましく、0.5~20 モルがより好ましく、1~15 モルが特に好ましい。その添加量が少なすぎると、保管などによりムーニー粘度が変化して使用に適さない場合があり、多すぎるとブリードしたり、架橋して用いる場合に架橋速度が速くなりすぎて制御できなくなる場合がある。

また、末端変性反応停止後、末端変性重合体を回収するまでの任意の時点で末端変性重合体に老化防止剤を配合する。特に加熱乾燥など、加熱により熱老化が起こる可能性のある処理をする場合は、処理前に末端変性重合体に老化防止剤を配合することが好ましい。これらの老化防止剤は 2 種以上を混合して使用してもよい。末端変性重合体に用いられる老化防止剤は、前述の共役ジエン重合体に用

いられるものと同様であり、また、その添加量も、共役ジエン重合体基準を末端変性重合体基準と読み替える他は同様である。

(末端変性ブタジエン重合体)

本発明の末端変性ブタジエン重合体は、ブタジエン単独重合体、または、ブタジエンおよびそれと共重合可能な単量体との共重合体であって、ブタジエン単位中シス結合した単位が50%以上であり、数平均分子量(Mn)が1,000~10,000,000であり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が3.0未満であり、分子末端に官能基を有する分子鎖が全分子鎖中10%以上のものである。言い換えれば、末端変性重合体は、末端変性されていない重合体分子と末端変性重合体分子との組成物であり、本発明の末端変性重合体中の末端変性重合体分子の割合(末端変性率)は10%以上である。その製造方法としては、上記の末端変性共役ジエン重合体の製造方法が例示される。

本発明の末端変性ブタジエン重合体は、1,3-ブタジエンの単独重合体または1,3-ブタジエンに由来する繰り返し単位が50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上の共重合体であり、最も好ましいのは、1,3-ブタジエンの単独重合体である。ブタジエンに由来する繰り返し単位が少なすぎると、本発明のブタジエン重合体のシス結合が多いことに基づく好ましい特性が損なわれる。

本発明の末端変性ブタジエン重合体は、その1,3-ブタジエン単位中シス結合が50%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上である。シス結合が少な過ぎると引張強度の低下などの問題が生じ、ゴムとして好ましい特性を失う。なお、ここでいうシス結合とは1,4-シス結合のことである。

本発明の末端変性ブタジエン重合体のGPCにより測定したポリブタジエン換算のMnは1,000~10,000,000である。

この重合体は、用途により、ゴム材料として好ましい高分子量の末端変性ブタジエン重合体、およびマクロモノマーまたは反応性プレポリマーとして好ましい低分子量のものに大別される。

前者のゴム材料として好ましい末端変性ブタジエン重合体のMnは好ましくは

5,000～5,000,000、より好ましくは10,000～2,000,000、特に好ましくは20,000～1,000,000である。分子量が小さすぎると機械的強度が低いなど高分子としての物性が不十分になり、逆に、分子量が大きすぎると成形が困難になるという問題を生じる。

後者のマクロモノマーまたは反応性プレポリマーとして好ましい末端変性ブタジエン重合体のMnは好ましくは1,000～100,000、より好ましくは2,000～50,000である。分子量が大きすぎるとマクロモノマーまたは反応性プレポリマーとしての反応性が不十分となり、分子量が小さすぎると生成物に対するゴム改質効果が不十分となる。

本発明の末端変性ブタジエン重合体のGPCにより測定したポリブタジエン換算のMwとMnの比である分子量分布(Mw/Mn)は3.0未満であり、好ましくは2.5未満、より好ましくは2.0未満、特に好ましくは1.5未満である。分子量分布が広すぎると、架橋した場合に耐摩耗性などの架橋物の物性の低下という問題が生じる。

また、末端変性ブタジエン重合体は、上記の末端変性共役ジエン重合体の製造方法で製造した場合、MwとMw/Mnの関係、RMSRとMWの関係は、末端変性前のブタジエン重合体と同様である。

本発明の末端変性ブタジエン重合体の末端変性率は10%以上であり、好ましくは40%以上であり、より好ましくは60%以上であり、さらに好ましくは80%以上である。本発明の共役ジエン重合体の製造方法によれば、リビング鎖が80%を越えるリビングブタジエン重合体が容易に得られるが、これを末端変性処理することにより、分子末端に官能基を有する分子鎖が全分子鎖中80%以上である末端変性ブタジエン重合体を製造することもできる。末端変性率が低すぎると、ゴム材料の場合には強度特性の改良効果などが不十分となり、マクロモノマーおよび反応性プレポリマーの場合にはその反応性が不十分となる。

末端変性率は、全重合体分子数に対する末端変性された重合体分子数の百分率で定義される。末端変性率は重合体のMnと末端変性基濃度を測定することにより求めることができる。MnはGPCなどにより測定できる。末端変性基濃度の測定方法は、末端変性剤の種類によって異なるが、赤外吸収スペクトル、¹H-

NMRスペクトル、 ^{13}C -NMRスペクトル、紫外検出器と示差屈折率検出器を装着したGPCなどの方法が使用できる。

(カップリング共役ジエン重合体の製造方法)

本発明のカップリング共役ジエン重合体の製造方法においては、本発明のリビング共役ジエン重合体、または本発明の製造方法で製造されたりリビング共役ジエン重合体の遷移金属結合末端と反応してカップリングさせることが可能な試薬（カップリング剤）をリビング重合体と接触させることにより、反応させて、カップリング共役ジエン重合体にすることができる。

なお、本発明においては、複数のリビング重合体分子が一分子のカップリング剤と反応することにより、一つの分子として結合したものをカップリング重合体という。

カップリング反応様式には、カップリング剤として多官能性試薬、例えば四塩化スズのように一分子中にリビング重合体の遷移金属結合部位と反応する官能基を複数有しているものを用いた場合のように、複数のリビング重合体分子と一つのカップリング剤分子が反応し、カップリング重合体分子が生成する反応様式と、カップリング剤として、例えば、N-メチルピロリドンを用いた場合のように、一つのリビング重合体分子と一つのカップリング剤分子が反応して末端変性重合体が生成し、それに続く化学反応、熱処理などの後処理により、カップリング重合体分子が生成する反応様式がある。両方の反応様式が一つの反応系内で同時に進行してもよい。

カップリング剤としては、代表的な酸素分子、一酸化炭素、二酸化炭素、二硫化炭素、硫化カルボニル、二酸化硫黄などのほか、塩素、臭素、沃素などのハロゲン分子；ビニルベンジルクロライド、トリメチレンブロマイドなどの有機ハライド；エポキシ化合物（例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エポキシ化大豆油、エポキシ化天然ゴム、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、N, N, N', N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンなど）、チラン化合物（例えば、チラン、メチルチラン、フェニルチランなど）、エチレンイミン誘導体（例えば、エチレンイミン、プロピレンイミン、N-フ

エニルエチレンイミン、N-(β -シアノエチル)エチレンイミン、2,5-ビス(1-アジリジニル)-p-ベンゾキノンなど)などのヘテロ三員環化合物;

2,5-ヘキサンジオンなどや、N-置換アミノケトン類(例えば、4-ジメチルアミノアセトフェノン、4-ジエチルアミノアセトフェノン、1,3-ビス(ジフェニルアミノ)-2-プロパノン、1,7-ビス(メチルエチルアミノ)-4-ヘプタノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジ-tert-ブチルアミノベンゾフェノン、4-ジフェニルアミノベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)ベンゾフェノンなど); N-置換アミノチオケトン類(例えば、N-置換アミノケトン類の例示に対応するものなど)などのケトン化合物;

ペンタンジアルなど; N-置換ベンズアルデヒド類(例えば、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-ジフェニルアミノベンズアルデヒド、4-ジビニルアミノベンズアルデヒドなど)、N-置換ベンズチオアルデヒド類(例えば、N-置換ベンズアルデヒドの例示に対応するものなど)などのアルデヒド化合物; エチル(チオ)ケテン、ブチル(チオ)ケテン、フェニル(チオ)ケテン、トルイル(チオ)ケテンなどのケテン構造またはチオケテン構造を有する化合物; 酢酸エチル、脂肪酸グリセロールエステル、三酢酸グリセロール、三酪酸グリセロール、 γ -ブチロラクトンなどのエステル構造またはラクトン構造を有する化合物; プロピオン酸クロリド、安息香酸クロリド、フタル酸クロリド、マレイン酸クロリド、トリメソイルクロライドなどの酸ハライド構造を有する化合物; N, N'-ジフェニルカルボジイミド、N, N'-ジエチルカルボジイミドなどのカルボジイミド構造を有する化合物;

窒素原子に隣接した炭素原子上にハロゲンをもつピリジン化合物(2-アミノ-6-クロロピリジン、2,5-ジブロモピリジン、4-クロロ-2-フェニルキナゾリン、2,4,5-トリブロモイミダゾール、3,6-ジクロロ-4-メチルピリダジン、3,4,5-トリクロロピリダジン、4-アミノ-6-クロロ-2-メルカプトピリミジン、2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン、2-アミノ-4,6-ジクロロピリミジン、6-クロロ-2,4-ジメトキシ

ピリミジン、2-クロロピリミジン、2, 4-ジクロロ-6-メチルピリミジン、4, 6-ジクロロ-2-(メチルチオ)ピリミジン、2, 4, 5, 6-テトラクロロピリミジン、2, 4, 6-トリクロロピリミジン、2-アミノ-6-クロロピラジン、2, 6-ジクロロピラジン、2, 4-ビス(メチルチオ)-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジン、2-プロモ-5-ニトロチアゾール、2-クロロベンゾチアゾール、2-クロロベンゾオキサゾールなど)、ピリジル置換ケトン(例えば、メチル-2-ピリジルケトン、メチル-4-ピリジルケトン、プロピル-2-ピリジルケトン、ジ-4-ピリジルケトン、プロピル-3-ピリジルケトン、2-ベンゾイルピリジンなど)、および、ビニルピリジン類(例えば、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンなど)などのピリジン単位を有する化合物；

N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、アミノアセトアミド、N, N-ジメチル-N', N'-ジメチルアミノアセトアミド、N, N-ジメチルアミノアセトアミド、N, N-エチルアミノアセトアミド、N, N-ジメチル-N'-エチルアミノアセトアミド、アクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、ニコチンアミド、イソニコチンアミド、ピコリン酸アミド、N, N-ジメチルイソニコチンアミド、コハク酸アミド、フタル酸アミド、N, N, N', N'-テトラメチルフタル酸アミド、オキサミド、N, N, N', N'-テトラメチルオキサミド、2-フランカルボン酸アミド、N, N-ジメチル-2-フランカルボン酸アミド、キノリン-2-カルボン酸アミド、N-エチル-N-メチルキノリンカルボン酸アミドなどや、N-置換ラクタム類(例えば、N-メチル-β-プロピオラクタム、N-フェニル-β-プロピオラクタム、N-メチル-2-ピロリドン、N-フェニル-2-ピロリドン、N-t-ブチル-2-ピロリドン、N-フェニル-5-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ペリドン、N-フェニル-2-ペリドン、N-メチル-ε-カプロラクタムなど)、N-置換チオラクタム類(例えば、N-置換ラクタム類の例示に対応するものなど)などのアミド構造を有する化合物；

尿素、ポリメチレン尿素；N-置換環状尿素類(例えば、1, 3-ジエチル-

2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 1-ジプロピル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-エチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-プロピル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-ブチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-(2-メトキシエチル)-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-(2-エトキシエチル)-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジ-(2-エトキシエチル)-2-イミダゾリジノンなど)、N-置換環状尿素類(例えば、N-置換環状尿素類の例示に対応するもの)などの尿素構造またはチオ尿素構造を有する化合物；コハク酸イミド、N-メチルコハクイミド、マレイミド、N-メチルマレイミド、フタルイミド、N-メチルフタルイミド、ポリイミドなどのイミド構造を有する化合物；カルバミン酸メチル、N, N-ジエチルカルバミン酸メチル、イソシアヌル酸、N, N', N'-トリメチルイソシアヌル酸などのカルバミン酸構造を有する化合物、イソシアヌル酸構造を有する化合物、これらの誘導体構造を有する化合物、これらに対応するチオカルボニル含有化合物；2, 4-トリレンジイソシアナート、2, 6-トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、1, 3, 5-ベンゼントリイソシアナート、ポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、2, 4-トリレンジチオイソシアナート、ヘキサメチレンジチオイソシアナートなどのイソシアナート構造またはチオイソシアナート構造を有する化合物；

ハロゲン原子またはアルコキシ基を有する珪素化合物(例えば、ヘキサクロロジシラン、ビス(トリクロロシリル)エタン、四塩化珪素、四臭化珪素、四弗化珪素、四沃化珪素、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリクロロメチルシラン、エチルトリクロロシラン、n-ブチルドリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルジクロロシラン、メチルフエニルジクロロシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシランなど)、同じくゲルマニウム化合物(例えば、四塩化ゲルマニウム、四臭化ゲルマニウム、四沃化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、エチルゲル

マニウムトリクロライド、二沃化ゲルマニウム、ジメチルゲルマニウムジクロライド、ジエチルゲルマニウムジクロライドなど）、同じくスズ化合物（例えば、ビス（トリクロロスタニル）エタン、四塩化スズ、四臭化スズ、四沃化スズ、四弗化スズ、テトラ-*t*-ブトキシスズ、メチルスズトリクロライド、フェニルスズトリクロライド、*n*-ブチルスズトリクロライド、二塩化スズ、二臭化スズ、二沃化スズ、二弗化スズ、ジメチルスズジクロライド、ジ-*n*-ブチルスズジクロライド、ジ-*t*-ブチルスズジクロライド、ジフェニルスズジクロライド、ジビニルスズジクロライド、ジエトキシスズなど）、同じくリン化合物（五塩化リン、五臭化リン、五弗化リン、ビス（ジクロロホスフィノ）メタン、1, 2-ビス（ジクロロホスフィノ）エタン、1, 2-ビス（ジクロロホスフィノ）-1, 2-ジメチルヒドラジン、三塩化リン、三臭化リン、三沃化リン、三弗化リン、チオホスホリルクロライド、メチルジクロロホスフィン、エチルジクロロホスフィン、*t*-ブチルジクロロホスフィン、フェニルジクロロホスフィン、フェニルジクロロホスフィンオキサイド、ジプロモトリフェニルホスホランなど）などが挙げられる。

ゴム材料として好ましいカップリング重合体を得るためには、ケトン構造を有する化合物、エステル構造またはラクトン構造を有する化合物、アミド構造を有する化合物、イソシアナート構造またはチオイソシアナート構造を有する化合物、ハロゲン原子またはアルコキシ基を有する珪素、同じくゲルマニウム、同じくスズ、同じくリン化合物などが好ましく、N-置換ラクタム類、対応するN-置換チオラクタム類、ハロゲン原子またはアルコキシ基を有するスズ化合物がより好ましく、ハロゲン原子を有するスズ化合物がさらに好ましく、四塩化スズが特に好ましい。

カップリング剤の使用量は、遷移金属化合物（A）1モル当たり、通常、0.01～1.000モル、好ましくは0.05～100モル、より好ましくは0.1～10モルの範囲である。

カップリング剤とリビング重合体の接触は、特に限定されないが、一般的に、カップリング剤を重合系に添加して該リビング重合体と接触させる。その場合、カップリング剤は、通常重合転化率が10%を越えた後に添加する。

カップリング反応温度も、特に限定されない。カップリング剤として多官能性試薬を用い、重合が進行している重合系にカップリング剤を添加する場合は、重合温度と同じであり、 $-100 \sim +100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-80 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-70^{\circ}\text{C} \sim +40^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $-60 \sim +20^{\circ}\text{C}$ である。カップリング反応時間は通常1分～300分である。

カップリング反応の停止は、通常、所定のカップリング率に達した時点で、反応系に反応停止剤を添加することによって行われる。反応停止剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブタノールなどのアルコール類が用いられ、それらは塩酸などの酸を含有したものであってもよい。この処理により、未反応のリビング重合体もデッド重合体となる。

カップリング反応停止後、重合体を回収する方法は特に限定されず、例えば、スチームストリッピング法、貧溶媒での析出法などを用いればよく、その後、必要に応じて、加熱乾燥などの方法で、残留溶媒を除去してカップリング重合体を回収する。

カップリング重合体のムーニー粘度が貯蔵時に不要な変化をするのを抑制するため、ムーニー粘度安定剤をカップリング反応直後から重合体の乾燥工程に至る任意の段階で添加してもよい。カップリング重合体に添加するムーニー粘度安定剤は、末端変性重合体に添加するムーニー粘度安定剤と同様である。

ムーニー粘度安定剤の添加量は、特に限定されないが、カップリング剤の官能基1モル当たりアミノ基にして0.1～40モルが好ましく、0.5～20モルがより好ましく、1～15モルが特に好ましい。その添加量が少なすぎると、保管などによりムーニー粘度が変化して使用に適さない場合があり、多すぎるとブリードしたり、架橋して用いる場合に架橋速度が速くなりすぎて制御できなくなる場合がある。

また、カップリング反応停止後、カップリング重合体を回収するまでの任意の時点でカップリング重合体に老化防止剤を配合する。特に加熱乾燥など、加熱により熱老化が起こる可能性のある処理をする場合は、処理前にカップリング重合体に老化防止剤を配合することが好ましい。これらの老化防止剤は2種以上を混合して使用してもよい。カップリング重合体に用いられる老化防止剤は、前述の

共役ジエン重合体に用いられるものと同様であり、また、その添加量も、前述の共役ジエン重合体基準をカップリング重合体と読み替える他は同様である。

老化防止剤の添加量はカップリング重合体100重量部に対して好ましくは0.01～5.0重量部、より好ましくは0.05～2.5重量部である。老化防止剤の添加量が少なすぎると耐熱性が悪く老化防止剤の添加効果が小さすぎる。老化防止剤の添加量が多すぎるとゴム状重合体の熱変色性が悪くなりすぎる。

(カップリング重合体)

カップリング重合体は、未カップリング重合体分子とカップリング重合体分子を含有する組成物として得られ、結合した共役ジエン系重合体の分子数の異なるカップリング重合体分子を含有する場合もある。これらは、必要に応じて、分子量の違いなどにより精製して用いることも可能であるが、通常は、精製せず、組成物のままカップリング重合体として用いる。

本発明のカップリングブタジエン重合体は、(I)ブタジエン単独重合体、または、ブタジエンおよびそれと共重合可能な単量体との共重合体であって、ブタジエン単位中シス結合した単位が50%以上であり、数平均分子量(M_n)が1,000～10,000,000である重合体0～90重量部、ならびに(II)少なくとも二分子の上記重合体(I)分子がカップリング剤を介して結合して一分子となった重合体であるカップリング重合体100～10重量部からなるものである。製造方法としては、上記のカップリング共役ジエン重合体の製造方法が挙げられる。

本発明のカップリングブタジエン重合体は、1,3-ブタジエンに由来する繰返し単位が50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上の共重合体または1,3-ブタジエンの単独重合体であり、最も好ましいのは、1,3-ブタジエンの単独重合体である。ブタジエンに由来する繰返し単位が少なすぎると、本発明のブタジエン重合体のシス結合が多いことに基づく好ましい特性が損われる。

本発明のカップリングブタジエン重合体は、1,3-ブタジエンに由来する単位中シス結合した単位が50%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上である。シス結合が少なすぎると引張強度の低下などの問題が生じ、本

発明のカップリングブタジエン重合体はゴムとして好ましい特性を失う。なお、ここでいうシス結合とは1, 4-シス結合のことである。

本発明のカップリングブタジエン重合体中の重合体(I)のGPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ)により測定したポリブタジエン換算の数平均分子量(Mn)は1, 000~10, 000, 000であり、好ましくは5, 000~5, 000, 000、より好ましくは10, 000~1, 000, 000、特に好ましくは20, 000~500, 000である。分子量が小さすぎると機械的強度が低いなど高分子としての物性が不十分になり、逆に、分子量が大きすぎると成形が困難になるという問題を生じる。

本発明のカップリングブタジエン重合体中の重合体(I)のGPCにより測定したポリブタジエン換算の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比である分子量分布(Mw/Mn)は、3.0未満であることが好ましく、2.0未満がより好ましく、さらに好ましくは1.5未満である。分子量分布が広すぎると、架橋した場合に耐摩耗性などの架橋物の物性の低下という問題が生じる。

また、本発明のカップリングブタジエン重合体中の重合体(I)は、重量平均分子量(Mw)と、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)の間に下記式 γ ：

$$\text{式}\gamma: \log(Mw/Mn) < A \times \log(Mw) - B$$

が、 $A=0.162$ かつ $B=0.682$ で成立することが好ましく、式 γ は $A=0.161$ でも成立することがより好ましく、 $A=0.160$ でも成立することがさらに好ましく、 $A=0.159$ でも成立することが特に好ましい。また、式 γ は、 $B=0.684$ でも成立することが好ましく、 $B=0.687$ でも成立することがより好ましく、 $B=0.690$ でも成立することが特に好ましい。

本発明のカップリングブタジエン重合体においては重合体(I)は、実質的に分岐構造をもたないことが好ましい。重合体(I)の分岐構造はGPC-多角度光散乱(MALLS)測定によって求められる根平均二乗半径(RMSR、nm)と絶対分子量(MW、g/mol)の間の関係により評価される(測定はテトラヒドロフラン(以下、「THF」という)を溶離液とし $40 \pm 2^\circ\text{C}$ で行われる)。ここで言う分岐構造とは、単量体の正常な付加反応以外の素反応(移動反応

など)によって生成する構造のことである。従って、1, 2結合に由来する側鎖ビニル基のことではなく、また、カップリング反応によって生じる長鎖分岐のことでもない。本発明のカップリングブタジエン重合体中の重合体(I)の分岐構造は、下記式 δ を満たすことが好ましい。

$$\text{式 } \delta: \log(\text{RMSR}) > a \times \log(\text{MW}) - b$$

ここで、係数 a は0.638であり、係数 b は2.01である。係数 b は、好ましくは2.00以下、より好ましくは1.99以下である。この式 δ を満たす重合体は、リビング重合反応により生成するため、実質的に分岐構造をもたないシス結合含量の大きいブタジエン重合体である。

本発明のカップリングブタジエン重合体は、重合体(I)の少なくとも二分子がカップリング剤を介して結合した重合体(II)を含む。カップリングブタジエン重合体中の重合体(II)の含有率(カップリング率)は10%以上であり、好ましくは20%以上であり、より好ましくは30%以上である。重合体(II)の含有率の上限は格別限定されることはなく、100%までの値をとり得る。カップリング率が小さすぎると、常温での寸法安定性の改良などのカップリングによる改良効果が不十分となる。

なお、カップリング率(重量%)はGPC曲線におけるブタジエン重合体(I)分子のピーク面積とカップリングブタジエン重合体(II)分子のピーク面積から求めることができる。なお、ブタジエン重合体分子と、ブタジエン重合体分子一つにカップリング剤一分子が結合した分子とは、GPCでは実質的に区別できない。本発明においては、そのような分子はブタジエン重合体(I)分子に含めてあつかう。

なお、本発明のカップリングブタジエン系重合体中のカップリング重合体(II)の分子量は、ブタジエン重合体(I)の分子量の2倍以上であり、好ましくは3倍以上である。

本発明のカップリングブタジエン重合体中のカップリングブタジエン重合体(II)分子の分子形態は、ブタジエン重合体(I)分子が二分子結合した場合は直鎖状であるが、好ましくは、ブタジエン重合体(I)が三分子以上結合した場合に生じるカップリングブタジエン重合体(II)の分子であって、いわゆる星

型である。

本発明のカップリングブタジエン重合体中のカップリング重合体分子 (I I) のカップリング部位の化学構造は特に限定されないが、スズーブタジエニル結合を持つことが好ましい。

実施例

以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

参考例 1

(2-メトキシカルボニルメチル) シクロペンタジエニルトリクロロチタン [MeO (CO) CH₂ CpTiCl₃] の合成

トリメチルシリルシクロペンタジエニルナトリウム 32 g (200 mmol) の 400 ml テトラヒドロフラン (以下、「THF」という) 溶液をアルゴン雰囲気下 -78℃ で攪拌しながら、その中へメチルプロモアセテート 30.6 g (200 mmol) の 100 ml THF 溶液をゆっくりと滴下した後、さらに -78℃ で一晩攪拌を続けて反応させた。その後、減圧下で反応溶液から THF を溜去し、生成物から固体をろ別した後、65~66℃、3 mmHg にて真空蒸留し、約 30 g (収率 70%) の (2-メトキシカルボニルメチル) トリメチルシリルシクロペンタジエン [TMSCpCH₂COOMe] を得た。この化合物の構造は CDCl₃ を用いた ¹H-NMR による下記データで確認した。

¹H-NMR (ppm, TMS, CDCl₃)

6.55-6.20 (m, シクロペンタジエン環中の二重結合を構成する炭素に結合した水素)

3.5-3.35 (m, シクロペンタジエン環中の単結合を構成する炭素に結合した水素)

3.15-2.98 (m, シクロペンタジエン環中の単結合を構成する炭素に結合した水素)

3.69 (s, 2H)

3.67 (s, 3H)

-0.22 (s, 9H)

(2-メトキシカルボニルメチル) トリメチルシリルシクロペンタジエン 4.

2 g (20 mmol) の 100 ml 乾燥塩化メチレン溶液をアルゴン雰囲気下 0℃で攪拌しながら、その中へ四塩化チタン 3.8 g (20 mmol) を加え、室温で 3 時間攪拌を続けた。反応溶液を -30℃に冷却してオレンジ色結晶 (4.0 g、収率 70%) を析出させた。析出物が (2-メトキシカルボニルメチル) シクロペンタジエニルトリクロロチタンであることを CDCl_3 を用いた $^1\text{H-NMR}$ による下記データで確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (ppm, TMS, CDCl_3)

7.05 (s, 4H)

3.92 (s, 2H)

3.76 (s, 3H)

参考例 2

(2-メトキシエチル) シクロペンタジエニルトリクロロチタン $[\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{CpTiCl}_3]$ の合成

トリメチルシリルシクロペンタジエニルナトリウム 32 g (200 mmol) の 400 ml THF 溶液を、アルゴン雰囲気下 -78℃で攪拌しながら、クロロエチルメチルエーテル 18.9 g (200 mmol) の 100 ml THF 溶液をゆっくりと滴下した。滴下終了後、反応溶液を一晩加熱還流した。その後、減圧下で反応溶液から THF を溜去し、生成した固体をろ別した後、80℃、1 mm Hg で真空蒸留し、約 33 g (85%) の (2-メトキシエチル) トリメチルシリルシクロペンタジエン $[\text{TMS-Cp-CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}]$ を得た。この化合物の構造は CDCl_3 を用いた $^1\text{H-NMR}$ による下記データで確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (ppm, TMS, CDCl_3)

6.55-6.20 (m, シクロペンタジエン環中の二重結合を構成する炭素に結合した水素)

3.5-3.35 (m, シクロペンタジエン環中の単結合を構成する炭素に結合した水素)

3.15-2.98 (m, シクロペンタジエン環中の単結合を構成する炭素に結合した水素)

3.61 (m, 2H)

3. 40 (s, 3H)

3. 02 (m, 2H)

0. 22 (s, 9H)

得られた $\text{TMSCpCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ 0. 50 g (2. 5 mmol) の 20 ml 乾燥塩化メチレン溶液を、アルゴン雰囲気下、 -78°C で攪拌しながら、これに四塩化チタン 0. 25 ml (2. 2 mmol) を加え、室温で3時間攪拌を続けた。次いで反応溶液を -78°C に冷却してオレンジ色結晶 0. 43 g (収率 70%) を析出させた。析出物が (2-メトキシエチル) シクロペンタジエニルトリクロロチタン $[\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{CpTiCl}_3]$ であることを CDCl_3 を用いた $^1\text{H-NMR}$ による下記データで確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (ppm, TMS, CDCl_3)

6. 91 (s, 4H)

3. 70 (t, 2H)

3. 37 (s, 3H)

3. 10 (t, 2H)

参考例 3

トリメチルシリルシクロペンタジエニルトリクロロチタン $[\text{Me}_3\text{SiCpTiCl}_3]$ の合成

ビス (トリメチルシリル) シクロペンタジエンは J. C. S. Dalton, 1980 年, 1156 頁の記載に基づいて合成し、減圧蒸留により精製した。

ビス (トリメチルシリル) シクロペンタジエン 2. 1 g (1.0 mmol) の 100 ml 乾燥 *n*-ヘキサン溶液を、アルゴン雰囲気下、 -78°C で攪拌しながら、これに四塩化チタン 1. 1 ml (1.0 mmol) を滴下し、さらに4時間攪拌した。溶媒を留去後、昇華により黄色結晶 2. 1 g (収率 70%) を得た。生成物が $\text{Me}_3\text{SiCpTiCl}_3$ であることを CDCl_3 を用いた $^1\text{H-NMR}$ による下記データで確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (ppm, TMS, CDCl_3)

6. 85 (t, 2H)

6. 66 (t, 2H)

0.10 (s, 9H)

実施例 1

重合器として攪拌機を装着した内容積300mlの耐圧ガラスフラスコを用い、アルゴン雰囲気下で重合反応を行った。トルエン86.6gとメチルアルミノキサン75.0mmolのトルエン溶液（東ソー・アクゾ社製）を仕込み、25℃の恒温とした。ここに（2-メトキシカルボニルメチル）シクロペンタジエニルトリクロロチタン（ $\text{MeO}(\text{CO})\text{CH}_2\text{CpTiCl}_3$ 、以下「TiES」と略す）0.075mmolのトルエン溶液を添加し、25℃にて5分間エージングした後、急冷して-25℃の恒温とした。ブタジエン2.35gを仕込んで一段目の重合反応を開始し、-25℃で攪拌した。8分後に重合溶液10gをサンプリングし、重合率測定とGPC測定に供した。一段重合開始から10分後にブタジエン6.13gを添加し、-25℃で100分間二段目の重合反応を行った。酸性メタノール溶液を添加して重合反応を停止し、重合溶液を大量の酸性メタノールに注ぎ込み重合体を析出させた。重合体をトルエンに溶解し、その溶液を遠心分離して灰分を除去した後、酸性メタノールに再沈させた。得られた重合体を乾燥、秤量して、重合体収率を求めた。

重合体のマイクロ構造は ^1H -NMR分析により、1,4-結合（5.4-5.6ppm）と1,2-結合（5.0-5.1ppm）の比を求め、さらに ^{13}C -NMRにより、シス結合（28ppm）とトランス結合（33ppm）の比を求めて、重合体のマイクロ構造を決定した。

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）分析には、カラムとして東ソー社製GMHを2本連結したものまたはG-7000とG-5000を連結したものをを用い、標準ポリブタジエン試料（ポリマーラボラトリーズ社製）を用いて作成した検量線に基づいて数平均分子量（ M_n ）と分子量分布（ M_w/M_n ）を求めた。

結果は次のとおりであった。

一段重合：重合体収率；100%， M_n ；73000， M_w/M_n ；1.43，
二段重合：重合体収率；100%， M_n ；463000， M_w/M_n ；1.09，
シス；93%，トランス；2%，1,2；5%。

図1にGPC溶出曲線を示す。二段重合により得た重合体のGPC曲線において、一段重合により形成された重合体のピークは完全に消失している。

以上より、本実施例において、ブタジエンが極めて速い速度（高活性）でリビング重合し、リビング鎖含量が100%であり、シス含量が高く、分子量が大きく、分子量分布が極めて狭い重合体を得られていることがわかる。

実施例2

メチルアルミノキサン24.4mmolのトルエン溶液にTiES0.0244mmolのトルエン溶液を滴下し、25℃にて5分間エージングした。内容積150mlの密封型耐圧ガラスアンプルに、窒素雰囲気下で、トルエン52.4gとブタジエン5.5gを仕込み、-25℃に冷却した。このアンプルに上記のエージングした触媒を添加して、-25℃にて3分間重合させた。その後、少量の酸性メタノール溶液で重合反応を停止し、次いで重合溶液を大量の酸性メタノールに注ぎ込み、析出した白色固体をろ取、乾燥し、ブタジエン重合体を得た。重合体収率は100%であった。結果を表1に示す。

重合反応に使用された遷移金属化合物中の遷移金属1mmol当り、1反応時間当りの重合体収量として表わした「重合活性」は4700g/mol-M・hであった。

重合体の分岐構造はGPC-MALLS測定により求めた。GPC-MALLS測定には、カラムとして東ソー社製G-7000とG-5000を連結したものを、溶離液としてTHFを、多角度光散乱検出器としてワイアットテクノロジー社製DAWN-Fを用い、 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ にて測定し、根平均二乗半径(RMSR, nm)と絶対分子量(MW, g/mol)の関係式2を測定値が有意な分子量領域において求めた。式2の係数は、 $a = 0.655$, $b = 2.08$ であった。ここで、RMSR(100)およびRMSR(50)は分子量100万および50万に対応するRMSRの値である。

比較例1、2

比較のため、市販のNd触媒で重合したブタジエン重合体（エニケム社製、ネオシス60）およびCo触媒で重合したブタジエン重合体（日本ゼオン社製、Nipol BR1220）について実施例2と同様な方法で解析を行った。結果

を表 1 に併せて示す。

表 1

	実施例 2	比較例 1	比較例 2
触媒	T i E S	N d	C o
エージング	2 5℃×5 分	—	—
温度 (℃)	— 2 5	—	—
BD/Ti (g/mmol)	2 5 0	—	—
時間 (h)	0 . 0 5	—	—
収率 (%)	1 0 0	—	—
重合活性	4 7 0 0	—	—
シス含量 (%)	9 2	9 7	9 8
$10^{-4}M_n$	3 7 . 8	1 5 . 5	1 3 . 5
M_w/M_n	1 . 2 1	3 . 5 2	2 . 3 1
a	0 . 6 5 5	0 . 6 3 8	0 . 5 2 3
b	2 . 0 8	2 . 0 1	1 . 4 0
RMSR(100)	7 0 . 8	6 5 . 8	5 4 . 7
RMSR(50)	4 5 . 0	4 2 . 3	3 8 . 1

表 1 から、本発明の製造方法は高活性であり、得られるブタジエン重合体はシス含量が多く、分子量が大きく、分子量分布が狭く、分岐構造が低いことがわかる。

実施例 3～10、比較例 3

遷移金属化合物として T i E S を用い、表 2 に示す条件にて、実施例 2 と同様な方法で重合および分析を行った。結果を表 2 に併せて示す。重合温度 − 2 5℃ および 0℃ では収率の増加と共に数平均分子量が増加し、かつ、狭い分子量分布を維持している。また、数平均分子量は単量体／触媒比で規制されている。さらに、実施例 3、5 および 6 では、ほぼ単分散のハイシスブタジエン重合体を得られている。これらのことから、実施例 2 および実施例 3～10 の重合体はリビング鎖含量が 8 0 % 以上であることがわかった。

表 2

	実施例3	実施例4	実施例2	実施例5	実施例6	比較例3	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
触媒	TiES	TiES	TiES	TiES	TiES	TiES	TiES	TiES	TiES	TiES
エーゼンゲ	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C	-25°C	-25°C	-25°C	-25°C
温度(°C)	x5分	x5分	x5分	x5分	x5分	x5分	x1h	x1h	x1h	x1h
	-25	-25	-25	-25	0	25	0	0	-25	-25
BD/Ti,g/mmol	500	500	250	100	250	250	500	500	500	500
時間(h)	0.05	0.117	0.05	0.05	0.183	0.217	0.08	0.167	0.33	0.5
収率(%)	37	83	100	100	63	85	28	60	38	57
重合活性	3500	3300	4700	1900	860	980	1600	1600	520	510
シス含量(%)	92	92	92	92	92	92	93	93	93	93
10 ⁻⁴ Mn	42	69	38	19	61	18	91	106	105	146
Mw/Mn	1.13	1.36	1.21	1.17	1.15	2.58	1.41	1.67	1.37	1.51

実施例 11～16、比較例 4～6

遷移金属化合物として（2-メトキシエチル）シクロペンタジエニルトリクロロチタン（ $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{CpTiCl}_3$ 、以下「TiET」と略す）を用い、表3に示す条件にて実施例2と同様な方法で重合および分析を行った。結果を表3に併せて示す。重合温度-25℃および0℃では収率の増加と共に数平均分子量が増加しているのに対し、25℃では数平均分子量は増加していない。これらのことから、実施例11～16においてリビング重合が進行していることがわかった。

表 3

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例4	比較例5	比較例6
触媒	TiET	TiET	TiET	TiET	TiET	TiET	TiET	TiET	TiET
エーjing	-25°C×2h	-25°C×2h	-25°C×2h	-25°C×2h	-25°C×2h	-25°C×2h	-25°C×2h	-25°C×2h	-25°C×2h
温度(°C)	0	0	0	-25	-25	-25	25	25	25
BD/Ti,g/mmol	250	250	250	500	500	500	250	250	250
時間(h)	2	20	100	2	20	100	2	4	20
収率(%)	16	32	43	5	12	32	42	58	81
重合活性	18	3.6	0.97	11	2.7	1.4	47	33	9.1
シス含量(%)	96	96	96	98	98	98	96	96	96
10 ⁻⁴ Mn	59	86	108	51	123	194	30	34	33
Mw/Mn	2.03	2.38	2.19	1.63	1.86	1.62	1.98	1.86	2.03

実施例 17、18、比較例 7

遷移金属化合物としてトリメチルシリルシクロペンタジエニルトリクロロチタン（以下TiTMSと略す）を用い、実施例2と同様な方法で重合および分析を行った。条件と結果を表4に示す。重合温度 -25°C では単分散に近い分子量分布を有する重合体を得られるのに対し、 25°C では幾分広い分子量分布を有する重合体を得られている。このことから、実施例17、18においてリビング重合が進行していることがわかった。

表 4

	実施例 17	実施例 18	比較例 7
触媒	TiTMS	TiTMS	TiTMS
エージング	$25^{\circ}\text{C} \times 5$ 分	$25^{\circ}\text{C} \times 5$ 分	$25^{\circ}\text{C} \times 5$ 分
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	-25	-25	-25
BD/Ti (g/mmol)	250	100	250
時間 (h)	1	1	0.25
収率 (%)	61	94	100
重合活性	150	94	1000
収含量 (%)	89	89	89
10^{-4}Mn	44	24	35
Mw/Mn	1.10	1.12	2.15

実施例 19、20

遷移金属化合物としてTiTMSを、触媒成分(B)としてトリフェニルカルボニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートを、第三触媒成分としてトリイソブチルアルミニウム（以下「TIBA」という）を用い、実施例17と同様な方法で重合および分析を行った。条件と結果を表5に示す。重合温度 -40°C では収率の増加と共にMnが増加し、得られる重合体の分子量分布は単分散に近い。このことから、実施例19、20においてリビング重合が進行していることがわかった。

表 5

	実施例 19	実施例 20
触媒	Ti TMS	Ti TMS
エージング	-40℃×30分	-40℃×30分
温度 (℃)	-40	-40
BD/Ti (g/mmol)	100	100
B/Ti (g/mmol)	1	1
Al/Ti (g/mmol)	10	10
時間 (h)	2	6
収率 (%)	10	20
重合活性	5	3.3
η含量 (%)	93	93
$10^{-4}Mn$	4.8	9.7
Mw/Mn	1.07	1.11

実施例 21、22

遷移金属化合物としてシクロペンタジエニルトリクロロチタン（以下「CpTiCl₃」と略す）を用い実施例2と同様な方法で重合および分析を行った。CpTiCl₃としては、塩化メチレン溶媒中-35℃で再結晶して精製したものを用いた。重合条件と結果を表6に示す。重合温度-25℃では単分散に近い分子量分布を有する重合体を得られている。このことから、実施例21、22においてリビング重合が進行していることがわかった。

表 6

	実施例 2 1	実施例 2 2
触媒	CpTiCl_3	CpTiCl_3
エージング	25℃×5分	25℃×5分
温度 (℃)	-25	-25
BD/Ti (g/mmol)	250	100
時間 (h)	24	24
収率 (%)	64	85
重合活性	7	4
シ含量 (%)	84	84
10^{-4}Mn	48	29
Mw/Mn	1.09	1.07

実施例 2 3～2 5、比較例 8

遷移金属化合物として CpTiCl_3 を、触媒成分 (B) としてトリフェニルカルボニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレートを、第三触媒成分としてTIBAを用い、実施例 2 1と同様な方法で重合および分析を行った。条件と結果を表 7 に示す。重合温度 -25℃では収率の増加と共にMnが増加し、得られる重合体の分子量分布は単分散に近い。一方、25℃の重合で得られる重合体の分子量分布は多峰性である。このことから、実施例 2 3～2 5においてリビング重合が進行していることがわかった。

表 7

	実施例 2 3	実施例 2 4	実施例 2 5	比較例 8
触媒	CpTiCl ₃	CpTiCl ₃	CpTiCl ₃	CpTiCl ₃
エージング	-25℃×20分	-25℃×20分	-25℃×20分	25℃×20分
温度 (℃)	-25	-25	-25	25
BD/Ti (g/mmol)	100	100	100	40
B/Ti (g/mmol)	1	1	1	1
Al/Ti (g/mmol)	10	10	10	10
時間 (h)	1	3	5	1
収率 (%)	22	35	43	100
重合活性	22	12	9	40
シス含量 (%)	89	89	89	
10 ⁻⁴ Mn	5.0	8.7	11.7	—
Mw/Mn	1.11	1.09	1.11	multimodal

実施例 2 6

メチルアルミノキサン 12.2 mmol のトルエン溶液 (東ソー・アクゾ社製) に TiEtO. 0122 mmol のトルエン溶液を滴下し、-25℃にて1時間エージングした。内容積 150 ml の密封型耐圧ガラスアンプルに、窒素雰囲気下で、トルエン 52.4 g とブタジエン 5.5 g を仕込み 25℃に保持した。このアンプルに上記のエージングした触媒を添加して、25℃にて4時間重合させた。その後、少量の酸性メタノール溶液で重合反応を停止し、次いで重合溶液を大量の酸性メタノールに注ぎ込み、析出した白色固体をろ取、乾燥し、ブタジエン重合体を得た。重合体収率は 36 重量%であった。

重合活性は 41 g/mmol-M・h、シス含量は 97%、Mn は 35 万、Mw/Mn は 1.92 であった。

開始剤効率 (E. I.) は GPC 測定により求めた Mn に対する、理論分子量 Mk として比で定義し (下記式 X)、算出した。ここで、Mk は重合に用いたブ

タジエン量 (g)、Ti 量 (mol)、および、重合体収率 (重量%) を用いた下記式 Y で定義し、算出した。E. I. の値は 53% であった。条件と結果を表 8 に示す。表中、ブタジエン (BD) / Ti の単位は g/mol である。また、メチルアルミノキサンを使用したすべての重合において、Al/Ti は 1000 mol/mol である。

$$\text{式 X: } (E. I.) = M_k / M_n$$

$$\text{式 Y: } M_k = (\text{収率: 重量\%}) \times (\text{ブタジエン量: g}) / (\text{Ti 量: mol})$$

実施例 27

重合時間を 20 時間とする以外は実施例 26 と同様に重合と分析を行った。結果を表 8 に示す。

比較例 9

内容積 150 ml の密封型耐圧ガラスアンプルに、窒素雰囲気下で、トルエン 52.4 g とブタジエン 5.5 g を仕込み 25℃ に保持した。このアンプルにメチルアルミノキサン 12.2 mmol のトルエン溶液 (東ソー・アクゾ社製) と Ti ET 0.0122 mmol のトルエン溶液をこの順序で添加し、25℃ にて 4 時間重合させた。後処理と分析は実施例 26 と同様にを行った。結果を表 8 に示す。

比較例 10

重合時間を 20 時間とする以外は比較例 9 と同様に重合と分析を行った。結果を表 8 に示す。

実施例 28

メチルアルミノキサン 12.2 mmol のトルエンスラリー (東ソー・アクゾ社製) に Ti ET 0.0122 mmol のトルエン溶液を滴下し、25℃ にて 1 時間エージングした。以下、実施例 26 と同様な方法で 19 時間重合を行った。結果を表 8 に示す。

比較例 11

メチルアルミノキサン 12.2 mmol のトルエンスラリー (東ソー・アクゾ社製) に Ti ET 0.0122 mmol のトルエン溶液を滴下し 25℃ にて 24 時間エージングした。以下、実施例 26 と同様な方法で 21 時間重合を行った

。結果を表 8 に示す。

比較例 1 2

内容積 1 5 0 m l の密封型耐圧ガラスアンプルに、窒素雰囲気下で、トルエン 5 2 . 4 g とブタジエン 5 . 5 g を仕込み 2 5 °C に保持した。このアンプルにメチルアルミノキサン 1 2 . 2 m m o l のトルエンスラリー（東ソー・アクゾ社製）と T i E T 0 . 0 1 2 2 m m o l のトルエン溶液をこの順序で添加し、2 5 °C にて 1 9 時間重合させた。結果を表 8 に示す。

表 8

	実施例26	実施例27	比較例9	比較例10	実施例28	比較例11	比較例12
触媒	TiET	TiET	TiET	TiET	TiET	TiET	TiET
エージング			—	—			—
温度	-25	-25			25	25	
時間(h)	1	1			1	24	
関数	1000	1000			10	10	
重合温度(°C)	25	25	25	25	25	25	25
BD/Ti	500	500	500	500	500	500	500
重合時間(h)	4	20	4	20	19	21	19
収率(%)	37	60	12	22	39	~0	18
重合活性	41	14	14	5	9	~0	4
シス含量(%)	97	97	96	96	96	—	96
10 ⁻⁴ Mn	35	38	36	38	59	—	49
E.I.(%)	53	79	17	30	33	~0	18
Mw/Mn	1.92	2.13	2.04	2.36	2.01	—	2.25

表中の「関数」とは、「 $6000 \exp(-0.0921T)$ 」の値のことであり、単位h（時間）で示されている（以下の表9～表13においても同じ）。

実施例29、比較例13～15

遷移金属化合物としてTiESを用い、表9に示す条件にて実施例26と同様な方法で重合を行った。結果を表9に示す。なお、前述の実施例7実施例9で得られた重合体についてE. I. を測定した結果も併せて表9に示す。

比較例13～15では、遷移金属化合物としてTiESを用い、表2に示す条件にて比較例9と同様な方法で重合を行った。結果を表9に併せて示す。

表 9

	実施例29	実施例7	実施例9	比較例13	比較例14	比較例15
触媒	TiES	TiES	TiES	TiES	TiES	TiES
エージング				—	—	—
温度(°C)	—25	—25	—25			
時間(h)	1	1	1			
関数	1000	1000	1000			
重合温度(°C)	25	0	—25	25	0	—25
BD/Ti	500	500	500	500	500	500
重合時間(h)	1.5	0.08	0.33	17	7	7
収率(%)	75	28	38	61	~0	~0
重合活性	230	1600	520	16	~0	~0
シス含量(%)	92	93	93	87	—	—
10 ⁻⁴ Mn	129	91	105	81	—	—
E.I.(%)	29	15	18	43	~0	~0
Mw/Mn	1.91	1.41	1.37	2.21	—	—

実施例30、比較例16

遷移金属化合物としてTiESを用い、表10に示す条件にて実施例26と同様な方法で重合を行った。結果を表10に示す。なお、前述の実施例2、実施例3および実施例5で得られた重合体についてE. I. を測定した結果も併せて表10に示す。

比較例16では、遷移金属化合物としてTiESを用い、表10に示す条件にて実施例26と同様な方法で重合を行った。結果を表10に併せて示す。

表 10

	実施例30	実施例3	実施例2	実施例5	比較例16
触媒	TiES	TiES	TiES	TiES	TiES
エージング					
温度(°C)	25	25	25	25	25
時間	5分	5分	5分	5分	18時間
関数	10	10	10	10	10
重合温度(°C)	25	-25	-25	-25	-25
BD/Ti	500	500	250	100	500
重合時間(h)	1.0	0.05	0.05	0.05	7.0
収率(%)	100	37	100	100	0
重合活性	450	3500	4700	1900	0
シス含量(%) 10 ⁻⁴ Mn	92	92	92	92	-
E.I.(%)	54	42	38	19	-
	93	44	66	54	0
Mw/Mn	3.07	1.13	1.21	1.17	-

実施例 31～40

内容積150mlの密封型耐圧ガラスアンプルに、窒素雰囲気下で、トルエン26.0gとメチルアルミノキサンの6.7mmolのトルエン溶液（東ソー・アクゾ社製）を仕込んだ。表11および表12に示すエージング温度にアンプルを保持し、TiES 0.0067mmolのトルエン溶液を滴下し、表11および表12に示すエージング時間保持した。その後、-25℃としてブタジエン2.0gとトルエン6.0gの溶液を添加してこの温度にて30分重合させた。以下、実施例26と同様な操作を行った。結果を表11および表12に示す。

表 11

	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35
触媒	TiES	TiES	TiES	TiES	TiES
エージング					
温度(°C)	50	50	25	25	25
時間(分)	1	20	1	20	60
関数	1	1	10	10	10
重合温度(°C)	-25	-25	-25	-25	-25
BD/Ti	300	300	300	300	300
重合時間(h)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
収率(%)	81	50	98	93	80
重合活性	480	300	590	560	480
シス含量(%)	92	92	92	92	92
10^{-4} Mn	79	147	42	48	64
E.I.(%)	31	10	70	59	38
Mw/Mn	1.49	1.5	1.76	1.47	1.48

表 12

	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40
触媒	TiES	TiES	TiES	TiES	TiES
エージング					
温度(°C)	25	0	0	-25	-25
時間	3時間	10分	3時間	10分	5時間
関数	10	100	100	1000	1000
重合温度(°C)	-25	-25	-25	-25	-25
BD/Ti	300	300	300	300	300
重合時間(h)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
収率(%)	11	88	81	51	87
重合活性	66	530	480	300	520
シス含量(%)	92	92	92	92	92
10^{-4} Mn	89	50	32	71	45
E.I.(%)	4	53	77	21	59
Mw/Mn	1.70	1.45	1.65	1.40	1.31

実施例 4 1、4 2

遷移金属化合物としてTi TMSを用い、実施例 2 6と同様な方法で重合を行った。重合条件と結果を表 1 3 示す。

比較例 1 7、実施例 4 3

遷移金属化合物としてTi TMSを用い、比較例 9と同様な方法で重合を行った。重合条件と結果を表 1 3 に示す。

表 1 3

	実施例 4 1	比較例 1 7	実施例 4 2	実施例 4 3
触媒	Ti TMS	Ti TMS	Ti TMS	Ti TMS
エージング		—		—
温度 (°C)	2 5		2 5	
時間	5 分		5 分	
関数	1 0		1 0	
重合温度 (°C)	2 5	2 5	— 2 5	— 2 5
B.D/Ti	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
重合時間	1 5 分	2 5 分	1 時間	1 時間
収率 (%)	9 7	8 5	9 4	3 4
重合活性	3 9 0	2 0 0	9 4	3 4
シス (%)	8 8	8 8	9 2	9 2
1 0-4Mn	1 3	2 7	2 4	4 2
E.I., (%)	7 3	3 1	4 0	8
Mw/Mn	1. 8 2	1. 8 1	1. 1 2	1. 1 4

比較例 1 8

内容積 1 5 0 m l の密封型耐圧ガラスアンプルに、窒素雰囲気下で、トルエン 4 9 g とブタジエン 1. 0 g を仕込んで 5 0 °C の恒温とし、n-ブチルリチウム 0. 0 2 m m o l のヘキサン溶液を添加して、5 0 °C にて 1 2 0 分間重合させた

。この重合溶液に4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン（以下、「EAB」と略す）0.1 mmolのトルエン溶液を添加して50℃にて60分間反応させた。少量のメタノールを添加して末端変性反応を停止し、重合溶液を老化防止剤を含む大量のメタノールに注ぎ込み重合体を析出させた。得られた重合体を乾燥、秤量して、重合体収率を求めた。結果を下記分析値と共に表14に示す。

重合体のマイクロ構造は前記実施例と同様にNMR分析により求めた。また、GPC分析には、溶離液としてTHFを、カラムとして東ソー社製GMHを2本連結したものまたはG-5000とG-4000を連結したものを、検出器として紫外吸収検出器（UV、検出波長：310 nm）および示差屈折率検出器（RI）を用いた。標準ポリブタジエン試料（ポリマーラボラトリーズ社製）を用いて作成した検量線に基づいて数平均分子量（ M_n ）と分子量分布（ M_w/M_n ）を求めた。GPCチャートにおけるUVピーク強度とRIピーク強度の比に $10^{-4} M_n$ を乗じた値で末端変性率を評価した。

比較例19

WO 95/04090中の実施例1の記載に従って、重合触媒にオクテン酸ネオジウム／水素化ジブチルアルミニウム／トリブチルホスフィン／塩化ジエチルアルミニウムを用い、シクロヘキサン中、60℃でブタジエンを重合した後、EABを60℃で70分間反応させた。比較例18と同様な方法で重合体の回収と分析を行った。結果を表14に示す。なお、得られた重合体の分子量分布をGPC-MALLS法で評価すると、 $M_w/M_n=2.3$ であった。

実施例44

メチルアルミノキサン50 mmolのトルエン溶液にTiES0.05 mmolのトルエン溶液を滴下し25℃にて5分間エージングした。内容積150 mlの密封型耐圧ガラスアンプルに、窒素雰囲気下で、トルエン49 gとブタジエン1.0 gを仕込み、-25℃に冷却した。このアンプルに上記のエージングした触媒を添加して、-25℃にて5分間重合させた。この重合溶液にEAB5 mmolのトルエン溶液を添加した後室温まで自然昇温させながら60分間反応させた。酸性メタノール溶液を添加して末端変性反応を停止し、重合溶液を老化防止剤を含む大量の酸性メタノールに注ぎ込み重合体を析出させた。重合体をトルエ

ンに溶解し、その溶液を遠心分離して灰分を除去した後、酸性メタノールに再沈させた。得られた重合体を乾燥、秤量して、重合体収率を求めた。比較例 18 と同様な分析によって得た値を表 14 に示す。得られたブタジエン重合体のシス含量は高く、分子量分布は狭く、末端変性率は 8.6 % であることが分かる。また、そのような重合体が極めて効率的に得られている。

実施例 45

メチルアルミノキサンを 100 mmol、TiES を 0.1 mmol、末端変性剤としてフェニルイソシアネートを 100 mmol 使用した以外は実施例 44 と同様に重合、末端変性反応、重合体の回収、および、分析を行った。得られた重合体を GPC 分取して未反応フェニルイソシアネートなどの低分子量不純物を完全に除去した。その試料について下記条件の $^1\text{H-NMR}$ 分析を行った。溶媒：重塩化メチレン、内部標準：テトラメチルシラン、温度：30℃、パルスディレイ：3.362 秒、積算回数：11,526 回。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルに現れるブタジエン単位由来の不飽和プロトンのシグナル強度とフェニルプロトンのシグナル強度から、ブタジエン単位とフェニル基のモル比は 695/1 と算出された。また、GPC 測定により求めたこの試料の数平均分子量は 38,600 であった。両者から算出した末端変性率は 100 % であった。結果を表 14 に示す。

表 14

	実施例 44	実施例 45	比較例 18	比較例 19
触媒	TiES	TiES	n-BuLi	Nd
エージング	25℃×5分	25℃×5分		
BD/Ti (g/mmol)	20	10		
BD/Li (g/mmol)			50	
重合温度(℃)	-25	-25	50	60
重合時間	5分	5分	2時間	30分
収率 (%)	100	100	100	41
シス (%)	93	93	35	97
$10^{-4}Mn$	7.8	3.9	6.4	6.0
Mw/Mn	1.21	1.35	1.11	3.1
UV/RI	0.65		0.92	0.73
$10^{-4}MN \times UV/RI$	5.07		5.89	4.36
末端変性率	86	100	100	74

実施例 2 から TiES 触媒を用い -25℃ で重合して得たブタジエン重合体は実質的に分岐を含まないと言える。従って、実施例 44 および実施例 45 の重合体も実質的に分岐構造を含まないことが容易に類推できる。

比較例 20

内容積 150 ml の密封型耐圧ガラスアンプルに、窒素雰囲気下で、トルエン 49 g とブタジエン 1.0 g を仕込んで 50℃ の恒温とし、n-BuLi 0.02 mmol のヘキサン溶液を添加して、50℃ にて 60 分間重合させた。この重合溶液に四塩化錫 0.0014 mmol のトルエン溶液を添加して 50℃ にて 60 分間反応させた。少量のメタノールを添加してクエンチし、重合溶液を老化防止剤を含む大量のメタノールに注ぎ込み重合体を析出させた。得られた重合体を乾燥、秤量して、重合体収率を求めた。結果を表 15 に示す。

実施例 4 6

メチルアルミノキサン 3.3 mmol のトルエン溶液に TiES 0.033 mmol のトルエン溶液を滴下し 25℃ にて 5 分間エージングした。内容積 150 ml の密封型耐圧ガラスアンプルに、窒素雰囲気下で、トルエン 49 g とブタジエン 1.0 g を仕込み、-25℃ に冷却した。このアンプルに上記のエージングした触媒を添加して、-25℃ にて 5 分間重合させた。GPC 測定用に重合溶液を少量サンプリングした後、この重合溶液に四塩化錫 0.013 mmol のトルエン溶液を添加した後室温まで自然昇温させながら 60 分間反応させた。少量のメタノールを添加してクエンチし、重合溶液を老化防止剤を含む大量の酸性メタノールに注ぎ込み重合体を析出させた。重合体をトルエンに溶解し、その溶液を遠心分離して灰分を除去した後、酸性メタノールに再沈させた。得られた重合体を乾燥、秤量して、重合体収率を求めた。結果を表 15 に示す。得られたブタジエン重合体のシス結合した単位の割合は高く、成分 (I) の分子量分布は狭く、カップリング率は 36% であることが分かる。また、そのような重合体が極めて効率的に得られている。

実施例 4 7

メチルアルミノキサンを 5.0 mmol、TiES を 0.05 mmol、カップリング剤として酢酸エチル 0.04 mmol を使用した他は実施例 4 6 と同様に重合と分析を行った。結果を表 15 に示す。

表 15

	比較例 20	実施例 46	実施例 47
触媒	n-BuLi	TiES	TiES
エージング	—	25℃×5分	25℃×5分
BD/Ti (g/mmol)	—	30	20
BD/Li (g/mmol)	50	—	—
重合温度(℃)	50	-25	-25
重合時間	1時間	5分	5分
カップリング剤	SnCl ₄	SnCl ₄	CH ₃ COOEt
収率 (%)	100	100	100
シス (%)	35	93	93
(I)-10 ⁻⁴ Mn	7.0	6.7	5.3
(I)-Mw/Mn	1.08	1.26	1.21
(II)-10 ⁻⁴ Mn	20.0	28.3	15.6
(II)-Mw/Mn	1.12	1.28	1.03
カップリング率 (%)	35	36	17

実施例 2、比較例 1、比較例 2（表 1）に示す GPC-MALLS 測定の結果から、TiES 触媒により得られるブタジエン重合体は実質的に分岐を含まないといえるので、実施例 46、47 の重合体中の成分（I）も実質的に分岐構造を含まないことが容易に類推できる。

産業上の利用可能性

本発明の共役ジエン重合体の製造方法においては、高活性でリビング重合反応が進行する。そのため、この製造方法で得られる本発明のブタジエン重合体は、リビング鎖含量が高く、シス結合が多く、分子量が大きく、分子量分布が狭く、分岐構造含有量が極めて低いことを特徴とし、さらにこれらの特性は、本発明のブタジエン重合体を用いて製造された末端変性ブタジエン重合体、カップリング

ブタジエン重合体にも独特の化学構造を付与し、その結果、これらのブタジエン重合体は、新たなゴム材料として、様々な分野での活用が期待される。

請求の範囲

1. ブタジエン単独重合体、または、ブタジエンおよびそれと共重合可能な単量体との共重合体であって、ブタジエンに由来する全単位中シス結合したブタジエン由来の単位が50%以上であり、数平均分子量(Mn)が1,000~10,000,000であり、分子末端に周期律表第IV族遷移金属を有するリビング鎖を全分子鎖中に80%以上含有することを特徴とするブタジエン重合体。
2. 置換または非置換のシクロペンタジエン環構造を有する周期律表第IV族遷移金属化合物(A)と、有機アルミニウムオキシ化合物(a)、該遷移金属化合物(A)と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物(b)、該遷移金属化合物(A)と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるルイス酸化合物(c)、および周期律表第I~III族主元素金属の有機金属化合物(d)から選択される少なくとも一種の助触媒(B)とからなる触媒の存在下に、共役ジエン単量体、または、共役ジエン単量体およびそれと共重合可能な単量体を20℃以下の温度で重合することを特徴とする共役ジエン重合体の製造方法。
3. 置換シクロペンタジエン環構造を有する周期律表第IV族遷移金属化合物(A)が、カルボニル基、スルフォニル基、エーテル基、チオエーテル基から選ばれる少なくとも一種の原子団を有する置換基をもつシクロペンタジエン環構造を有する周期律表第IV族遷移金属化合物である請求の範囲第2項記載の共役ジエン重合体の製造方法。
4. 置換または非置換のシクロペンタジエン環構造を有する周期律表第IV族遷移金属化合物(A)と、有機アルミニウムオキシ化合物(a)、該遷移金属化合物(A)と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物(b)、該遷移金属化合物(A)と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるルイス酸化合物(c)、および周期律表第I~III族主元素金属の有機金属化合物(d)から選択される少なくとも一種の助触媒(B)とを下記式 α および下記式 β が成立する条件で接触させてなる触媒の存在下に、共役ジエン単量体、または、共役ジエン単量体およびそれと共重合可能な単量体を重合させることを特徴とする共役ジエン重合体の製造方法。

$$\text{式 } \alpha: -100 < T < 80$$

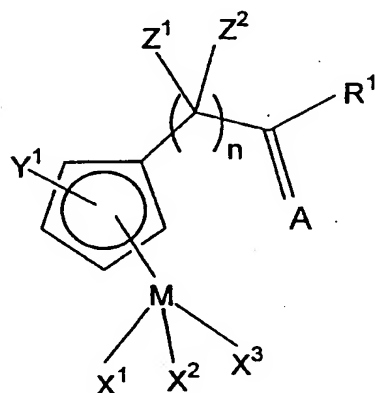
$$\text{式 } \beta: 0.017 < t < 6000 \times \exp(-0.0921 \times T)$$

ここで、 t は接触時間（分）、 T は接触温度（℃）である。

5. 置換シクロペンタジエン環構造を有する周期律表第 I V 族遷移金属化合物 (A) が、カルボニル基、スルフォニル基、エーテル基、チオエーテル基から選ばれる少なくとも一種の原子団を有する置換基をもつシクロペンタジエン環構造を有する周期律表第 I V 族遷移金属化合物である請求の範囲第 4 項記載の共役ジエン重合体の製造方法。

6. (A) 成分であるカルボニル基、スルフォニル基、エーテル基、チオエーテル基から選ばれる少なくとも一種の原子団を有する置換基をもつシクロペンタジエン環構造を有する周期律表第 I V 族遷移金属化合物が、下記一般式 4、または一般式 5 で示される周期律表第 I V 族遷移金属化合物である、請求の範囲第 5 項記載の共役ジエン重合体の製造方法。

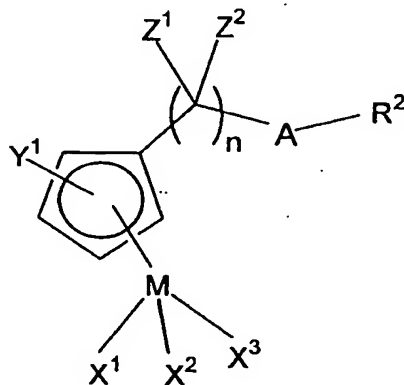
一般式 4 :



(式中、Mは周期律表第 I V 族遷移金属、 X^1 , X^2 , X^3 は水素原子、ハロゲン、炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基または炭素数 1 ~ 12 の炭化水素オキシ基、 Y^1 は水素原子または炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であって、それ自体シクロペンタジエニル基と環を形成していてもよく、 Z^1 , Z^2 は水素原子または炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基、Aは酸素原子または硫黄原子、 R^1 は水素原子、炭素数 1 ~ 12

の炭化水素基、炭素数 1～12 の炭化水素オキシ基または炭素数 1～12 の炭化水素チオ基であり、 n は 0～5 の整数である。一般式 4 中の五角形中に円を描いた構造はシクロペンタジエン環構造を表す。)

一般式 5 :



(式中、 M は周期律表第 I V 族遷移金属、 X^1 , X^2 , X^3 は水素原子、ハロゲン、炭素数 1～12 の炭化水素基または炭素数 1～12 の炭化水素オキシ基、 Y^1 は水素原子または炭素数 1～20 の炭化水素基であって、それ自体シクロペンタジエニル基と環を形成していてもよく、 Z^1 , Z^2 は水素原子または炭素数 1～12 の炭化水素基、 A は酸素原子または硫黄原子、 R^2 は炭素数 1～12 の炭化水素基であり、 n は 0～5 の整数である。一般式 5 中の五角形中に円を描いた構造はシクロペンタジエン環構造を表す。)

7. ブタジエン単独重合体、または、ブタジエンおよびそれと共重合可能な単量体との共重合体であって、ブタジエンに由来する全単位中シス結合したブタジエン由来の単位が 50% 以上であり、数平均分子量 (M_n) が 1,000～10,000,000 であり、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が 3.0 未満であり、分子末端に官能基を有する分子鎖が全分子鎖中 10% 以上であることを特徴とする末端変性ブタジエン重合体。

8. シクロペンタジエン環構造を有する周期律表第 I V 族遷移金属化合物 (A) と、有機アルミニウムオキシ化合物 (a)、該遷移金属化合物 (A) と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物 (b)、該遷移金属化合物 (A) と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるルイス酸化合物 (c)、および周期律表第 I～III 族主元素金属の有機金属化合物 (d) から選

択される少なくとも一種の助触媒 (B) とを、下記式 α および下記式 β を満たす条件で接触させてなる触媒の存在下に、共役ジエン単量体、または、共役ジエン単量体およびそれと共重合可能な単量体を重合させた後、周期律表第 I V 族遷移金属を分子末端に有するリビング重合体と反応可能な試薬を該重合体に接触させることを特徴とする末端変性共役ジエン重合体の製造方法。

$$\text{式 } \alpha: \quad -100 < T < 80$$

$$\text{式 } \beta: \quad 0.017 < t < 6000 \times \exp(-0.0921 \times T)$$

ここで、 t は接触時間 (分)、 T は接触温度 (°C) である。

9. ブタジエン単独重合体、または、ブタジエンおよびそれと共重合可能な単量体との共重合体であって、ブタジエンに関する全単位中シス結合したブタジエン由来の単位が 50 % 以上であり、数平均分子量 (M_n) が 1,000 ~ 10,000,000 である重合体分子 (I) 0 ~ 90 重量部、および、少なくとも二分子の上記重合体分子 (I) がカップリング剤を介して結合した重合体分子 (I I) 100 ~ 10 重量部からなることを特徴とするカップリング型ブタジエン重合体。

10. シクロペンタジエン環構造を有する周期律表第 I V 族遷移金属化合物 (A)、ならびに、(a) 有機アルミニウムオキシ化合物、(b) 該遷移金属化合物 (A) と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物、(c) 該遷移金属化合物 (A) と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるルイス酸化合物、および (d) 周期律表第 I ~ I I I 族主元素金属の有機金属化合物から選択される少なくとも一種の助触媒 (B) とを、下記式 α および下記式 β を満たす条件で接触させてなる触媒の存在下に、共役ジエン単量体、または、共役ジエン単量体およびそれと共重合可能な単量体を重合させた後、周期律表第 I V 族遷移金属を分子末端に有するリビング重合体と反応可能なカップリング剤を該重合体に接触させることを特徴とするカップリング型共役ジエン系重合体の製造方法。

$$\text{式 } \alpha: \quad -100 < T < 80$$

$$\text{式 } \beta: \quad 0.017 < t < 6000 \times \exp(-0.0921 \times T)$$

ここで、 t は接触時間 (分)、 T は接触温度 (°C) である。